



ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

1/2025(16)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

1/2025(16)

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

Кольского научного центра. Серия: Технические науки



**КОЛЬСКИЙ
НАУЧНЫЙ
ЦЕНТР**

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

Редакторы Е. Н. Еремеева, С. А. Шарам, Ю. Н. Еремеева
Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 10.11.2025.
Дата выхода в свет 12.11.2025.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 31,74. Заказ № 12. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя, редакции и типографии:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН).
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14.
Тел.: 8 (81555) 7-53-50; 7-95-95, факс: 8 (81555) 7-64-25.
Электронная почта: ksc@ksc.ru.
Сайт: www.ksc.ru.

Главный редактор — председатель
редакционного совета,
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,
акад. РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев,
чл.-корр. РАН д. б. н. В. К. Жиров,
чл.-корр. РАН д. т. н. А. И. Николаев,
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин,
к. т. н. А. С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
акад. РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев,
чл.-корр. РАН, д. т. н. С. В. Лукичев,
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
д. т. н. С. П. Высогорец,
д. т. н. Л. Г. Герасимова,
д. т. н. А. В. Горохов,
д. х. н. С. Р. Деркач,
д. х. н. А. М. Калинин,
д. т. н. Н. В. Коровкин,
д. т. н. С. И. Кривошеев,
д. х. н. С. А. Кузнецов,
д. т. н. В. А. Липин,
д. т. н. А. В. Маслобоев,
д. т. н. В. А. Маслобоев,
д. т. н. А. В. Мокеев,
д. т. н. О. В. Наговицын,
д. т. н. А. Г. Олейник,
д. т. н. В. М. Орлов,
д. т. н. М. Н. Палатников,
д. т. н. М. Г. Попов,
д. т. н. В. В. Рыбин,
д. ф.-м. н. Н. В. Сидоров,
д. т. н. А. Я. Фридман,
д. т. н. М. Г. Шишаев
к. т. н. А. В. Бежан,
к. т. н. Т. Н. Васильева,
к. т. н. И. О. Датев,
к. х. н. Д. П. Домонов,
к. т. н. О. Г. Журавлева,
к. т. н. О. В. Залесова,
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. Г. В. 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:
акад. РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев,
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев

СОДЕРЖАНИЕ

Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Щербина О. Б., Бирюкова И. В., Смирнов М. В., Маслобоева С. М., Палатникова О. В., Сандлер В. А., Титов Р. А., Бобрева Л. А., Теплякова Н. А., Ефремов В. В., Ефремов И. Н., Габаин А. А., Мануковская Д. В.	Формирование и развитие в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук научной и технологической тематики, посвященной синтезу и свойствам ниобато-танталатных монокристаллических и керамических опто-, акустоэлектронных и люминесцентных материалов.....	9
Орлов В. М., Колосов В. Н., Прохорова Т. Ю., Мирошниченко М. Н., Крыжанов М. В.	Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук в области металлургии редких металлов.....	16
Вашурин А. С.	Синтез функциональных материалов на основе соединений кобальта для сорбции Nd^{3+} и Er^{3+} из водных растворов.....	22
Нечаев А. В., Поляков Е. Г.	Снова о редких землях из апатита.....	27
Оганесян М. Р., Еганян Д. Р., Ященко Н. В., Григорян Т. В., Тороян В. П., Кумкумаджян Е. В., Галоян К. К., Гаспарян Л. А., Манукян Г. Г., Князян Н. Б.	Синтез и исследование биологически активных стекол на основе систем, содержащих P_2O_5 и MeO/MeF_2	31
Заморянская М. В., Бураков Б. Е., Дементьева Е. В., Орехова К. Н., Гусев Г. А., Кравец В. А., Трофимов А. Н.	Самосветящиеся широкозонные кристаллические материалы, активированные радионуклидами.....	38
Шевченко В. Я., Перевислов С. Н.	Синтез и свойства композиционного материала алмаз — карбид кремния.....	43
Касиков А. Г., Белогурова Е. А., Тюкин Д. П., Щербаков С. В., Николаев Д. Е., Шевцов А. В., Тюкин А. П.	Получение сульфата никеля из некондиционных продуктов Кольской горно-металлургической компании.....	49
Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г., Ануфриева С. И.	Современные методы предварительной активации трудновскрываемых концентратов обогащения руд редкометалльных пегматитов: технологическая эффективность и перспектива.....	56
Орлов В. М., Прохорова Т. Ю.	Влияние условий восстановления на характеристики магнетермических танталовых порошков.....	60
Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н.	Получение порошков карбидов хрома реакцией хрома с гексаном...	66
Лукоянов И. А., Калашникова Г. О., Тимофеева М. Н., Панченко В. Н.	Влияние межслоевого катиона в структуре титаносиликата АМ-4 на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида.....	72
Бербекова Е. И., Кренев В. А., Печёнкина Е. Н., Фомичев С. В.	Влияние температурного режима термообработки на механические свойства композитного материала из породы габбро.....	76
Смутьская О. С., Гостева А. Н., Чаркин Д. О.	Физико-химические свойства двойной комплексной соли $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	80

Соколов А. Ю., Касиков А. Г.	Переработка железистых отходов производства карбонильного никеля в неводной среде алифатического спирта.....	84
Чикинёва Т. Ю., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А.	Глубокий эвтектический растворитель на основе диалкилфосфиновой кислоты и фенола в процессах извлечения редкоземельных элементов из отработанных неодимовых магнитов.....	89
Зиновьева И. В., Чикинёва Т. Ю., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А.	Выделение Li, Al, Fe и Cu из солянокислого раствора с использованием эвтектического растворителя на основе триизобутилфосфин сульфида и тимола.....	93
Курмаева Ю. И., Афонин М. А., Белова В. В.	Резэкстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы из экстрагента на основе P507 и CYANEX 272.....	97
Федоров В. А., Афонин М. А.	Программный комплекс для расчета экстракционных каскадов по получению редкоземельных металлов.....	101
Воронов Р. С., Копарулина Е. С., Кучин В. В., Берестов Д. А., Зубкова М. Ю., Зиганшин А. Г.	Исследование получения порошка циркония кальциетермического в зависимости от режимов и сырья.....	108
Олязаев А. Э., Пешков А. М., Махов С. В.	Определение режимов экстракционной конверсии никеля из сульфат-хлоридного раствора производства акционерного общества «Кольская ГМК» для получения сульфата никеля.....	113
Домонов Д. П.	Получение металл-углеродных композиций путем термического разложения комплексных соединений в аргоне.....	120
Крыжанов М. В., Орлов В. М.	Исследование зависимости параметров пористой структуры магниетермических и кальциетермических порошков тантала и ниобия от размера частиц прекурсора.....	125
Гостева А. Н., Грабчак А. А., Свидерский С. А., Куликова М. В.	Гидрирование CO ₂ в присутствии биметаллических катализаторов, полученных на основе двойных комплексных солей.....	130
Дворникова А. М., Белогурова Е. А., Касиков А. Г., Корнейков Р. И., Тананаев И. Г.	Экстракционное извлечение ванадия(V) при переработке титаномагнетитового концентрата.....	137
Орлов В. М., Киселев Е. Н., Яковлев К. А., Яковлева Н. А.	Влияние условий восстановления пентаоксида тантала магнием на фазовый состав получаемых продуктов.....	144
Арешина Н. С., Касиков А. Г., Тимощик О. А., Шевцов А. В.	Применение сорбционного способа в схемах очистки никелевых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» от цинка.....	149
Батуева Т. Д., Горбунова М. Н., Заболотных С. А., Гоголишвили В. О.	Импрегнированные и твердофазные полимерные экстрагенты для сорбции редкоземельных металлов.....	154
Герасимова Л. Г., Шукина Е. С., Артеменков А. Г., Николаев А. И.	Пилотные испытания технологии азотнокислотной переработки перовскитового концентрата с получением технического диоксида титана.....	160
Белобелецкая М. В., Стеблевская Н. И., Медков М. А.	Покрытия на титановой подложке, полученные с использованием экстракционно-пиролитического метода.....	167
Колобов А. Ю., Сычева Г. А.	Непрозрачное кварцевое стекло, синтезированное методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, для производства огнеупорной кварцевой керамики.....	173

Колобов А. Ю., Сычева Г. А.	Фазовый состав непрозрачного кварцевого стекла, синтезированного методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, в зависимости от условий термообработки.....	179
Потапов А. М., Салюлев А. Б., Колобов А. Ю.	Спектроскопическое исследование ионов иттербия в водных и расплавленных электролитах.....	185
Кузнецова О. Г., Левчук О. М., Анохин А. С.	Электрохимическое окисление отходов сплавов вольфрам-рений под действием постоянного и переменного тока в растворе карбоната аммония.....	190
Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г.	Исследование устойчивости титановых сернокислотных систем в условиях разложения перовскитового концентрата в автоклаве....	195
Смирнов Л. А., Демин Б. Л.	Шлаки черной металлургии как объект комплексной переработки.....	201
Михалюк В. С., Тананаев И. Г.	Проблема извлечения циркония как ценного компонента из техногенных радиоактивных отходов.....	210
Кобелев В. А., Нечкин Г. А., Смирнов Л. А.	Производство титанового шлака из ильменитовых концентратов коренных месторождений Российской Федерации.....	214
Раскина Л. В., Касимов А. Т., Банаева С. В., Штуца М. Г.	Разработка, освоение и внедрение современных методов аналитического контроля порошка циркония натриетермического....	220
Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Щукина Е. С., Герасимова Л. Г.	Синтез литийпроводящего твердого электролита $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с использованием гидроксида титана, полученного из титанита CaTiSiO_5	225
Голубева О. Ю., Алексеев А. А., Аликина Ю. А., Бразовская Е. Ю.	Разработка геополимерных материалов широкого назначения с использованием минерально-сырьевой базы Российской Федерации.....	232
Кудрякова В. С.	Возможности газофазного метода синтеза для получения функциональных материалов: от керамики до редкоземельных металлов.....	238
Ворожцов В. А., Шилов А. Л., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Федорова А. В.	Масс-спектрометрическое изучение и моделирование термодинамических свойств системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$	244
Калашникова Г. О., Папынов Е. К., Шичалин О. О., Смирнова М. В., Койгерова А. А., Грязнова Д. В., Плаунов И. С., Смирнов И. В., Тананаев И. Г., Яковенчук В. Н.	Функциональные материалы на основе титаносиликатных природных прототипов и их токсичность для живых организмов.....	252
Пулялина А. Ю., Мухин А. Е., Калашникова Г. О.	Оптимизация газоразделительных свойств полимерных мембран: роль титаносиликатных модификаторов в регулировании структуры и транспортных параметров.....	257
Быкова А. Д.	Исследование фазовых превращений при реакционном спекании TiB_2 и TiC	262
Грачев Е. А., Тимошенко В. В., Мануковская Д. В., Чернявский М. В., Калашников А. О.	Получение количественной оценки топологических особенностей трехмерных структур с помощью функционалов Минковского и чисел Бетти на примере микротомографических изображений.....	268

1/2025(16)

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, Editorial Council Chairman
S. V. Krivovichev, Academician of RAS,
DSc (Geology & Mineralogy)

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

Editorial Council:
G. G. Matishov, Academician of RAS, DSc (Geography),
I. G. Tananaev, Academician of RAS, DSc (Chemistry),
V. K. Zhiron, Cor. Member of RAS, DSc (Biology),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering),
F. D. Larichkin, DSc (Economics),
A. S. Karpov, PhD (Engineering), Executive Secretary

Editorial Board:
I. G. Tananaev, Academician of RAS, DSc (Chemistry),
S. V. Lukichev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering),
S. P. Visogorets, DSc (Engineering),
L. G. Gerasimova, DSc (Engineering),
A. V. Gorokhov, DSc (Engineering),
S. R. Derkach, DSc (Chemistry),
A. M. Kalinkin, DSc (Chemistry),
N. V. Korovkin, DSc (Engineering),
S. I. Krivosheev, DSc (Engineering),
S. A. Kuznetsov, DSc (Chemistry),
V. A. Lipin, DSc (Engineering),
A. V. Masloboev, DSc (Engineering),
V. A. Masloboev, DSc (Engineering),
A. V. Mokeev, DSc (Engineering),
O. V. Nagovitsin, DSc (Engineering),
A. G. Oleinik, DSc (Engineering),
V. M. Orlov, DSc (Engineering),
M. N. Palatnikov, DSc (Engineering),
M. G. Popov, DSc (Engineering),
V. V. Ribin, DSc (Engineering),
N. V. Sidorov, DSc (Phys. & Math.),
A. Ya. Fridman, DSc (Engineering),
M. G. Shishaev, DSc (Engineering),
A. V. Bezhan, PhD (Engineering),
T. N. Vasileva, PhD (Engineering),
I. O. Datyev, PhD (Engineering),
D. P. Domonov, PhD (Chemistry),
O. G. Zhuravleva, PhD (Engineering),
O. V. Zalesova, 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),
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:
I. G. Tananaev, Academician of RAS, DSc (Chemistry),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering)

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

Editors Ye. N. Yeremeyeva, S. A. Sharam, Yu. N. Yeremeyeva
Technical Editor V. Yu. Zhiganov

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

CONTENTS

Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Shcherbina O. B., Biryukova I. V., Smirnov M. V., Masloboeva S. M., Palatnikova O. V., Sandler V. A., Titov R. A., Bobreva L. A., Teplyakova N. A., Efremov V. V., Efremov I. N., Gabain A. A., Manukovskaya D. V.	Formation and development at the ICT KSC RAS of scientific and technological topics dedicated to the synthesis and properties of niobate-tantalate single-crystal and ceramic opto-, acoustoelectronic and luminescent materials.....	9
Orlov V. M., Kolosov V. N., Prokhorova T. Yu., Miroshnichenko M. N., Kryzhanov M. V.	Developments of ICT KSC RAS in the field of metallurgy of rare metals.....	16
Vashurin A. S.	Synthesis of functional materials based on cobalt compounds for the sorption of Nd^{3+} and Er^{3+} from aqueous solutions.....	22
Nechaev A. V., Polyakov E. G.	Again about rare earths from apatite.....	27
Hovhannisyan M. R., Yeganyan J. R., Iashchenko N. V., Grigoryan T. V., Toroyan V. P., Kumkumajyan Ye. V., Galoyan, K. K., Gasparyan L. A., Manukyan G. G., Knyazyan N. B.	Synthesis and study of biologically active glasses based on systems containing P_2O_5 and MeO/MeF_2	31
Zamoryanskay M. V., Burakov B. E., Dementeva E. V., Orekhova K. N., Gusev G. A., Kravets V. A., Trofimov A. N.	Self-glowing wide-band crystalline materials activated by radionuclides.....	38
Shevchenko V. Ya., Perevislov S. N.	Synthesis and properties of the diamond-silicon carbide composite material.....	43
Kasikov A. G., Belogurova E. A., Tyukin D. P., Shcherbakov S. V., Nikolayev D. E., Shevtsov A. V., Tyukin A. P.	Production of nickel sulfate from substandard products of Kola Mining and Metallurgy Company.....	49
Permyakova N. A., Likhnikievich E. G., Anufrieva S. I.	Modern methods of preliminary activation of hard-to-open concentrates of ore enrichment of rare metal pegmatites: Technological efficiency and perspective.....	56
Orlov V. M., Prokhorova T. Yu.	Influence of reduction conditions on the characteristics of magnesium-thermal tantalum powders.....	60
Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N.	Obtaining powders of chromium carbides by the reaction of chromium with hexane.....	66
Lukoyanov I. A., Kalashnikova G. O., Timofeeva M. N., Panchenko V. N.	Effect of the interlayer cation in the AM-4 titanosilicate structure on catalytic properties in the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide.....	72
Berbekova E. I., Krenev V. A., Pechenkina E. N., Fomichev S. V.	Influence of the temperature regime of heat treatment on the mechanical properties of a composite material made of gabbro rock.....	76
Smul'skaya O. S., Gosteva A. N., Charkin D. O.	Physical and chemical properties of double complex salt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80

Sokolov A. Yu., Kasikov A. G.	Processing of iron wastes from carbonyl nickel production in non-aqueous medium of aliphatic alcohol.....	84
Chikineva T. Yu., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A.	Deep eutectic solvent based on dialkylphosphinic acid and phenol in the processes of REE extraction from spent neodymium magnets.....	89
Zinov'eva I. V., Chikineva T. Yu., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A.	Isolation of Li, Al, Fe and Cu from hydrochloric acid solution using an eutectic solvent based on triisobutylphosphine sulfide and thymol.....	93
Kurmaeva Y. I., Afonin M. A., Belova V. V.	Stripping of medium-heavy REE from the extractant based on P507 and CYANEX272.....	97
Fedorov V. A., Afonin M. A.	Software package for calculation of extraction cascades for obtaining rare earth metals.....	101
Voronov R. S., Koparulina E. S., Kuchin V. V., Berestov D. A., Zubkova M. Yu, Ziganshin A. G.	Investigation of the production of zirconium powder by calcium reduction depending on the modes and raw materials.....	108
Olyazaev A. E., Peshkov A. M., Makhov S. V.	Determining nickel extraction conversion modes from sulfate-chloride solution produced by Kola MMC to produce nickel sulphate.....	113
Domonov D. P.	Obtaining metal-carbon compositions by thermal decomposition of complex compounds in argon.....	120
Kryzhanov M. V., Orlov V. M.	Study of the dependence of the parameters of the porous structure of magnesiothermic and calciothermic powders of tantalum and niobium on the size of precursor particles.....	125
Gosteva A. N., Grabchak A. A., Svidersky S. A., Kulikova M. V.	CO ₂ hydrogenation reaction on bimetallic catalysts based on double complex salts.....	130
Dvornikova A. M., Belogurova E. A., Kasikov A. G., Korneykov R. I., Tananaev I. G.	Solvent extraction of vanadium(V) at titanomagnetite concentrate processing.....	137
Orlov V. M., Kiselev E. N., Yakovlev K. A., Yakovleva N. A.	Effect of tantalum pentoxide magnesium-thermic reduction conditions on the products phase composition.....	144
Areshina N. S., Kasikov A. G., Timoshchik O. A., Shevtsov A. V.	Application of the sorption method in schemes of purification of nickel solutions of Kola MMC from zinc.....	149
Batueva T. D., Gorbunova M. N., Zabolotnykh S. A., Gogolishvili V. O.	Impregnated and solid-phase polymer extractive agents for the sorption of rare earth metals.....	154
Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I.	Pilot tests of the technology of nitric acid processing of perovskite concentrate to produce technical titanium dioxide.....	160
Belobeletskaya M. V., Steblevskaya N. I., Medkov M. A.	Coatings on a titanium substrate obtained using the extraction-pyrolytic method.....	167
Kolobov A. Yu., Sycheva G. A.	Opaque quartz glass synthesized by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit for the production of refractory quartz ceramics.....	173

Kolobov A. Yu., Sycheva G. A.	Phase composition of opaque quartz glass synthesized by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit, depending on the conditions of heat treatment.....	179
Potapov A. M., Salyulev A. B., Kolobov A. Yu.	Spectroscopic study of ytterbium ions in aqueous and molten electrolytes.....	185
Kuznetsova O. G., Levchuk O. M., Anokhin A. S.	Electrochemical oxidation of W-Re alloy wastes under the influence of direct and alternating current in ammonium carbonate solution.....	190
Shchukina E. S., Gerasimova L. G., Artemenkov A. G.	Research of stability of titanium sulfuric acid systems under conditions of decomposition of perovskite concentrate in an autoclave.....	195
Smirnov L. A., Demin B. L.	Slag of ferrous metallurgy as an object of complex processing.....	201
Mikhalyuk V. S., Tananaev I. G.	The problem of extracting zirconium as a valuable component from man-made radioactive waste.....	210
Kobelev V. A., Nechkin G. A., Smirnov L. A.	Production of titanium slag from ilmenite concentrates of raw deposits of the Russian Federation.....	214
Raskina L. V., Kasimov A. T., Banaeva S. V., Shtutsa M. G.	Development, mastering and implementation of modern methods for analytical control of sodium-termic zirconium powder.....	220
Kunshina G. B., Bocharova I. V., Shchukina E. S., Gerasimova L. G.	Synthesis of lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ using titanium hydroxide obtained from CaTiSiO_5 titanite.....	225
Golubeva O. Yu., Alekseev A. A., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu.	Development of geopolymeric materials for a wide range of applications using the mineral resource base of the Russian Federation.....	232
Kudiyakova V. S.	Gas-phase synthesis for producing functional materials: from ceramics to rare-earth metals.....	238
Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Fedorova A. V.	Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of the $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ system.....	244
Kalashnikova G. O., Papynov E. K., Shichalin O. O., Smirnova M. V., Koygerova A. A., Gruaznova D. V., Plaunov I. S., Smirnov I. V., Tananaev I. G., Yakovenchuk V. N.	Functional materials based on titanosilicates nature prototypes and their toxic influence on living organisms.....	252
Pulyalina A. Yu., Mukhin A. E., Kalashnikova G. O.	Optimization of gas separation properties of polymer membranes: the role of titanium silicate-based modifiers in regulating structure and transport parameters.....	257
Bykova A. D.	Study of phase transformations during reaction sintering of TiB_2 and TiC	262
Grachyov E. A., Timoshenko V. V., Manukovskaya D. V., Chemyavskiy M. V., Kalashnikov A. O.	Obtaining a numerical estimate of topological features of a 3d structure using Minkowski functionals using X- μCT images.....	268

Научная статья

УДК 553.062/.067, 553.251, 553.21/.24, 515.14

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.001

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ В ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК НАУЧНОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕМАТИКИ, ПОСВЯЩЕННОЙ СИНТЕЗУ И СВОЙСТВАМ НИОБАТО-ТАНТАЛАТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ОПТО-, АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Михаил Николаевич Палатников¹, Николай Васильевич Сидоров², Ольга Борисовна Щербина³, Ирина Викторовна Бирюкова⁴, Максим Владимирович Смирнов⁵, Софья Михайловна Маслобоева⁶, Ольга Викторовна Палатникова⁷, Владимир Абрамович Сандлер⁸, Роман Алексеевич Титов⁹, Любовь Александровна Бобрева¹⁰, Наталья Александровна Теплякова¹¹, Вадим Викторович Ефремов¹², Илья Николаевич Ефремов¹³, Алексей Анатольевич Габаин¹⁴, Диана Владимировна Мануковская¹⁵

^{1–11, 13–15}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени

И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

³o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

⁴i.biriukova@ksc.ru

⁵m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

⁶sofia_masloboeva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

⁷o.palatnikova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>

⁸v.sandler@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6347-9333>

⁹r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

¹⁰l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

¹¹n.tepliakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8237-1643>

¹²v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>

¹³i.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8517-1831>

¹⁴a.gabain@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1886-0645>

¹⁵d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

Аннотация

В статье представлена краткая история становления в ИХТРЭМС КНЦ РАН исследований по научной и технологической тематике, посвященной твердотельным монокристаллическим и керамическим материалам акусто- и оптоэлектроники, а также история создания на Кольском полуострове крупного промышленного производства монокристаллов. Кратко описаны современные тенденции развития исследований лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и достигнутые лабораторией научные и технологические результаты.

Ключевые слова:

монокристаллы, керамика, материалы акусто- и оптоэлектроники, люминесцентные материалы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме № FMEZ-2025-0055.

Финансирование:

государственное задание по теме № FMEZ-2025-0055.

Для цитирования:

Формирование и развитие в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук научной и технологической тематики, посвященной синтезу и свойствам ниобато-танталатных монокристаллических и керамических опто-, акустоэлектронных и люминесцентных материалов / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16. № 1. С. 9–15. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.001.

Original article

FORMATION AND DEVELOPMENT AT THE ICT KSC RAS OF SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL TOPICS DEDICATED TO THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NIOBATE-TANTALATE SINGLE-CRYSTAL AND CERAMIC OPTO-, ACOUSTOELECTRONIC AND LUMINESCENT MATERIALS

Mikhail N. Palatnikov¹, Nikolay V. Sidorov², Olga B. Shcherbina³, Irina V. Biryukova⁴, Maxim V. Smirnov⁵, Sofja M. Masloboeva⁶, Olga V. Palatnikova⁷, Vladimir A. Sandler⁸, Roman A. Titov⁹, Lyubov A. Bobreva¹⁰, Natalya A. Teplyakova¹¹, Vadim V. Efremov¹², Ilya N. Efremov¹³, Alexey A. Gabain¹⁴, Diana V. Manukovskaya¹⁵
^{1–11, 13–15}Tananaev Institute of Chemistry of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences,

Apatity, Russia

¹²Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²n.sidorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

³o.shcherbina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

⁴i.biryukova@ksc.ru

⁵m.smirnov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2645-5524>

⁶sofia_masloboeva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

⁷o.palatnikova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>

⁸v.sandler@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6347-9333>

⁹r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

¹⁰l.bobreva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

¹¹n.teplyakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8237-1643>

¹²v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>

¹³i.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8517-1831>

¹⁴a.gabain@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1886-0645>

¹⁵d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

Abstract

This article briefly presents the history of the scientific and technological development of solid-state single crystalline and ceramic materials for acousto- and optoelectronics at the ICT KSC RAS, and the establishment of large-scale industrial production of single crystals on the Kola Peninsula. It also briefly describes current research trends at the ICT KSC RAS, and the laboratory's scientific and technological achievements.

Keywords:

single crystals, ceramics, acousto- and optoelectronic materials, luminescent materials

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget under the topic No. FMEZ-2025-0055.

Funding:

State assignment No. FMEZ-2025-0055.

For citation:

Formation and development at the ICT KSC RAS of scientific and technological topics dedicated to the synthesis and properties of niobate-tantalate single-crystal and ceramic opto-, acoustoelectronic and luminescent materials / M. N. Palatnikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 9–15. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.001.

Введение

В подавляющем большинстве случаев высокотехнологичные производства в советские времена и на сегодняшний день размещались и размещаются в средних и южных широтах нашей огромной страны. В арктической зоне располагаются, главным образом, горнодобывающие, в лучшем случае — горно-химические и горно-металлургические предприятия. И только благоприятное стечение обстоятельств (наличие в г. Апатиты Кольского филиала Академии наук СССР, знания и огромная творческая энергия небольшого по размерам задачи коллектива ученых, возглавляемого академиком В. Т. Калинниковым) привело к реализации на Кольской земле проекта построения самого большого в Европе завода по производству монокристаллов.

Обсуждение

В семидесятых годах прошлого столетия химики ИХТРЭМС КФАН СССР разработали эффективные технологии переработки редкометалльного сырья. Технология переработки лопаритовой

руды была использована при создании крупномасштабного химического производства в г. Силламяэ (ЭССР). Была также решена задача получения исходных компонентов для создания технологии кристаллов ниобата и танталата лития (LiNbO_3 и LiTaO_3) — особо чистых пентоксидов ниобия и тантала на основе лопаритовой руды, обогащаемой на Ловозерском ГОКе. В Институте химии был создан опытно-промышленный участок, на котором производили до двух тонн шихты LiNbO_3 и LiTaO_3 , поставляемой на завод по росту кристаллов в г. Богородицке (Тульская обл.).

В самом начале восьмидесятых годов прошлого века к. х. н. Ю. И. Балабанов загорелся крупной идеей — создать в г. Апатиты полный цикл производства кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , включая производство исходных компонентов и шихты на базе местного редкометалльного сырья. Одновременно с этим Министерство радиоэлектронной промышленности СССР остро нуждалось в расширении производства кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Причем наиболее массовым потребителем таких кристаллов на тот момент было производство телевизоров, которые выпускали в СССР в огромном количестве.

Этот масштабный проект активно поддержал и возглавил новый на тот момент директор ИХТРЭМС д. х. н., проф. В. Т. Калинин. Таким образом, в ИХТРЭМС возникло новое крупное научное направление — материалы электронной техники. Была создана лаборатория материалов электронной техники, которая должна была освоить все технологические переделы, необходимые для создания производства кристаллов.

Началу строительства предшествовал долгий и очень непростой период согласований. А после принятия решения о строительстве завода ИХТРЭМС и, в первую очередь, лаборатория материалов электронной техники внесли большой вклад в согласование проекта и, собственно, проектирование производства. Для успешного решения столь крупных задач необходимо было разработать и освоить технологии кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Поэтому при лаборатории был создан участок по росту кристаллов, который возглавил к. х. н. Ю. А. Серебряков.

За сравнительно короткое время было освоено выращивание кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Лаборатория материалов электронной техники стала местом обучения и стажировки будущих ростовиков создаваемого в г. Апатиты нового производства. Параллельно с этим начались научные исследования, связанные с усовершенствованием технологии и разработкой новых материалов на основе кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Совместными усилиями большого количества людей и организаций в середине восьмидесятых годов прошлого столетия в г. Апатиты при активном научном и техническом сопровождении ученых и инженеров лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС был спроектирован и запущен крупнейший в Европе завод по выращиванию кристаллов. По проекту завод должен был насчитывать более 130 автоматизированных ростовых установок, позволяющих выращивать кристаллы ниобата и танталата лития по разным технологиям, в том числе по технологиям, разрабатываемым в ИХТРЭМС. Были реализованы в промышленном масштабе разработанные в ИХТРЭМС технологии крупногабаритных кристаллов ниобата и танталата лития.

Лаборатория материалов электронной техники ИХТРЭМС участвовала во всех основных этапах создания производства: в синтезе шихты, выращивании кристаллов, термической и электротермической обработке и выходном контроле качества кристаллов. Большая роль в развитии и масштабировании производства на предприятии ООО «Северные кристаллы» принадлежит его генеральному директору, ныне сотруднику лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН Ю. А. Савельеву.

Он всемерно способствовал научно-технической кооперации ИХТРЭМС КНЦ РАН и ООО «Северные кристаллы», а также помогал внедрению технологических разработок ученых ИХТРЭМС в производственный процесс. Так, например, в ООО «Северные кристаллы» была внедрена технология крупногабаритных кристаллов ниобата и танталата лития высокой степени структурной и оптической однородности, технология кристаллов некоторых проблемных срезов (например, среза $Y + 36$). Был создан участок по производству гранулированной шихты ниобата и танталата лития с высокой насыпной плотностью, что заметно повысило технико-экономические показатели технологии, внедрены термостойкие контейнеры из слоистой керамики, заменяющие платиновые на отдельных технологических переделах и т. д.



академик
В. Т. Калинин



К. Т. Н.
Ю. И. Балабанов



К. Х. Н.
Ю. А. Серебряков



Ю. А. Савельев

Предприятие «Северные кристаллы» было открыто в годы перестройки. Тогда спрос на его продукцию был огромен. Достаточно сказать, что почти все телевизоры, выпускавшиеся в СССР, содержали в себе функциональные элементы из кристаллов, выращенных в г. Апатиты. Кроме того, оно успешно работало на военно-промышленный комплекс, выполняя заказы оборонной промышленности.

Предприятие «Северные кристаллы» не пережило бурных экономических катаклизмов, но оно в течение длительного времени (более 20 лет) обеспечивало потребности гражданского и оборонно-промышленного комплекса РФ в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 и изделиях из них.

В то же время в ИХТРЭМС продолжались, продолжают и успешно развиваются фундаментальные и прикладные исследования полярных кристаллов и родственных материалов, выполняемые в тесном сотрудничестве с различными производственными предприятиями, институтами РАН и университетами. Эти исследования направлены на модифицирование существующих и создание новых материалов электронной техники на базе сырья Кольского полуострова. При этом лаборатория материалов электронной техники применяет для выращивания кристаллов установки промышленного типа, что позволяет сравнительно легко внедрять новые разработки в промышленное производство.

Сохранено опытное производство: кристаллы поставляются высокотехнологичным предприятиям и научным организациям РФ для выпуска различных функциональных элементов, проведения научных исследований и разработки новых изделий и технологических процессов. Всего за время существования лаборатории поставлены сотни килограмм кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 различного состава. Лаборатория выполняла исследования более чем по 15 проектам РФФИ, десяткам проектов РАН, федеральной целевой программе, международному проекту INTAS. В настоящее время лаборатория работает в рамках проекта РНФ. За время существования лаборатории опубликовано более десятка монографий, сотни статей, соответствующих в современных реалиях УБС 1 и 2, индексируемых в базах данных WoS и Scopus с квартилями Q1 и Q2. Значительная доля этих работ опубликована за последние 5 лет, например [1–17]. Многие разработки лаборатории защищены патентами РФ.

В рамках исследований по созданию новых оптических и акустоэлектронных материалов выращены более сотни составов кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 одинарного и двойного легирования, многие из которых обладают уникальным сочетанием свойств. Обнаружено новое оптическое явление — низкотемпературная импульсная люминесценция номинально-чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Предложено непротиворечивое объяснение наблюдаемых явлений. Проводятся успешные исследования, посвященные повышению температурной устойчивости акустоэлектронных устройств на поверхностных акустических и объемных волнах [18], определены критерии температурного диапазона устойчивой работы пьезоэлектрических устройств [15]. Успешно решается очень важная задача — понижение степени оптического искажения сигнала в оптических устройствах. Именно для этого применяется легирование кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . Во многом решена важная проблема технологии кристаллов LiNbO_3 — одновременное повышение их оптической однородности и оптической стойкости. Для этого используется одинарное и двойное легирование кристаллов LiNbO_3 некоторыми примесями: В, Mg:В, Zn:В [5; 10; 11; 13].

Кроме того, лаборатория занимается разработкой методов синтеза и исследованием порошкообразных и керамических люминофоров типа $\text{RENb}(\text{Ta})\text{O}_4$ (RE: Gd, Y, Er, Yb), активированных РЗЭ (Eu, Tb, Pr, Sm, Er, Lu). Разработан метод жидкофазного синтеза более сотни составов ультрадисперсных порошков твердых растворов (ТР) на основе соединений $\text{RENb}(\text{Ta})\text{O}_4$, например $\text{YNb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{NbO}_4$ и $\text{Y}_{0.74}\text{Li}_{0.03}\text{Bi}_{0.03}\text{Eu}_{0.2}\text{NbO}_4$. Найдены подходы к многократному повышению интенсивности люминесценции путем легирования примесями, участвующими в трансфере энергии к редкоземельным катионам-активаторам. Жидкофазный метод, в отличие от метода твердофазного синтеза, дает возможность гомогенизировать исходные смеси на молекулярном уровне, снизить температуру и продолжительность синтеза, получить монофазные, композиционно однородные и ультрадисперсные порошки с высокой интенсивностью люминесценции [1; 3; 7–9; 12; 14].

Важной и не вполне заранее прогнозируемой характеристикой синтезированных нами люминофоров являются их фототоксические свойства. Так, например, при использовании для фотодинамической инактивации мелкодисперсных порошков ТР $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{NbO}_4$ подавление различной бактериальной микрофлоры при дневном свете составляет не менее 99,6 %.

Описанные выше направления составляют лишь часть научной и технологической активности лаборатории. Так, некоторые исследования, например исследования кристаллов LBO и КТР, проводятся по заказу высокотехнологичных российских компаний в целях оптимизации технологии производства монокристаллов.

Список источников

1. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Deyneko D. V., Masloboeva S. M. Luminescence and mechanical properties of GdNbO_4 ceramic phosphors doped by Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} // *J. Alloys Compd.* 2025. Vol. 1037. P. 182432.
2. Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu., Galutskiy V. V., Stroganova E. V., Skrabatun A. V. Features of the defect structure of a lithium-gradient nonlinear optical single crystal LiNbO_3 and their manifestation in the Raman spectra // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2025. Vol. 327. P. 125340.
3. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Masloboeva S. M. Structural, mechanical and luminescence characteristics of gadolinium orthoniobate-tantalates doped with Tb, Er and Eu // *Opt. Mater.* 2025. Vol. 163. P. 116950.
4. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V., Pyatyshev A. Yu., Skrabatun A. V., Sverbil P. P. Comparison of optical properties and defective structure features of photorefractive nonlinear optical single crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ wt}\%)$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.042 \text{ wt}\%)$, suitable as optical materials for laser radiation transformation in the terahertz spectral region // *Opt. Laser Technol.* 2025. Vol. 183. P. 112334.
5. Titov R. A., Kadetova A. V., Manukovskaya D. V., Smirnov M. V., Tokko O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Palatnikov M. N. Features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:B}$ crystals of different composition and genesis // *Materials.* 2025. Vol. 18 (2). P. 436.
6. Palatnikov M., Sidorov N., Pyatyshev A. Control of structure uniformity in ceramic lithium tantalate with a different stoichiometry via Raman spectra // *Ceram. Int.* 2025. Vol. 51 (1). P. 1193–1203.
7. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Popova T. B., Zamoryanskaya M. V. Excitation energy transfer in gadolinium tantalum niobates activated with Eu^{3+} and Tb^{3+} // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50 (22). Part B. P. 47259–47267.
8. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Deyneko D. V., Andryushin K. P., Masloboeva S. M. Structure, microstructure, mechanical and luminescent properties of $(\text{Y}_{0.96}\text{Eu}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Er}_{0.01})\text{NbO}_4$ ceramics obtained by uniaxial hot pressing // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50 (20). P. 38989–38998.
9. Shcherbina O., Smirnov M., Zelenina E., Efremov V., Masloboeva S., Palatnikov M. Structural, Mechanical, and Luminescent Characteristics of $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_4$ ceramic solid solutions // *Appl. Phys. A.* 2024. Vol. 130. P. 664.
10. Titov R., Kadetova A., Tokko O., Sidorov N., Palatnikov M., Teplyakova N., Masloboeva S., Biryukova I., Efremov I., Manukovskaya D. Influence of doping technology on the stoichiometry and features of the localization of B^{3+} cations in $\text{LiNbO}_3\text{:B}$ single crystals // *Crystals.* 2023. Vol. 13 (8). P. 1245.
11. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A., Sidorov N., Teplyakova N., Biryukova I., Tokko O. Structure, optical properties and physicochemical features of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg,B}$ crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation // *Materials.* 2023. Vol. 16 (13). P. 4541.
12. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Masloboeva S. M., Smirnov M. V., Sidorova O. V., Kadetova A. V., Zelenina E. V., Efremov V. V., Fedorinova Y. P. Sol-gel synthesis and structural and luminescent characteristics of a $\text{Gd}_{0.96}\text{Eu}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$ polycrystalline solid solution // *J. Korean Ceram. Soc.* 2023. Vol. 60. P. 657–668.

13. Palatnikov M., Sidorov N., Kadetova A., Titov R., Biryukova I., Makarova O., Manukovskaya D., Teplyakova N., Efremov I. Growing, Structure and Optical Properties of LiNbO₃:B Crystals, a Material for Laser Radiation Transformation // *Materials*. 2023. Vol. 16 (2). P. 732.
14. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Andryushin K. P., Shilkina L. A., Reznichenko L. A., Efremov V. V., Masloboeva S. M. Optimization of obtaining of transparent luminescent ceramics YNbO₄ by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel // *Opt. Mater.* 2022. Vol. 129. P. 112541.
15. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures // *Phys. Lett. A*. 2020. Vol. 384 (14). P. 126289.
16. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Concentration threshold in optically nonlinear LiNbO₃:Tb crystals // *Opt. Laser Technol.* 2021. Vol. 137. P. 106821.
17. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Makarova O. V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of LiNbO₃:Er crystals of different composition grown in one technological cycle // *Opt. Laser Technol.* 2022. Vol. 147. P. 107671.
18. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V. Thermal hysteresis of electromechanical characteristics of Y+42° cut LiTaO₃ single crystals // *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. P. 708–712.

References

1. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Deyneko D. V., Masloboeva S. M. Luminescence and mechanical properties of GdNbO₄ ceramic phosphors doped by Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Er³⁺. *J. Alloys Compd.*, 2025, vol. 1037, p. 182432.
2. Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu., Galutskiy V. V., Stroganova E. V., Skrabatun A. V. Features of the defect structure of a lithium-gradient nonlinear optical single crystal LiNbO₃ and their manifestation in the Raman spectra. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2025, vol. 327, p. 125340.
3. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Masloboeva S. M. Structural, mechanical and luminescence characteristics of gadolinium orthoniobate-tantalates doped with Tb, Er and Eu. *Opt. Mater.*, 2025, vol. 163, p. 116950.
4. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V., Pyatyshev A. Yu., Skrabatun A. V., Sverbil P. P. Comparison of optical properties and defective structure features of photorefractive nonlinear optical single crystals LiNbO₃:Cu(0.015 wt%) and LiNbO₃:Cu(0.042 wt%), suitable as optical materials for laser radiation transformation in the terahertz spectral region. *Opt. Laser Technol.*, 2025, vol. 183, p. 112334.
5. Titov R. A., Kadetova A. V., Manukovskaya D. V., Smirnov M. V., Tokko O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Palatnikov M. N. Features of LiNbO₃:Mg:B crystals of different composition and genesis. *Materials*, 2025, vol. 18, no. 2, p. 436.
6. Palatnikov M., Sidorov N., Pyatyshev A. Control of structure uniformity in ceramic lithium tantalate with a different stoichiometry via Raman spectra. *Ceram. Int.*, 2025, vol. 51, no. 1, pp. 1193–1203.
7. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Popova T. B., Zamoryanskaya M. V. Excitation energy transfer in gadolinium tantalum niobates activated with Eu³⁺ and Tb³⁺. *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, no. 22, Part B, pp. 47259–47267.
8. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Deyneko D. V., Andryushin K. P., Masloboeva S. M. Structure, microstructure, mechanical and luminescent properties of (Y_{0.96}Eu_{0.01}Sm_{0.01}Tb_{0.01}Er_{0.01})NbO₄ ceramics obtained by uniaxial hot pressing. *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, no. 20, pp. 38989–38998.
9. Shcherbina O., Smirnov M., Zelenina E., Efremov V., Masloboeva S., Palatnikov M. Structural, Mechanical, and Luminescent Characteristics of Gd_{1-x}Eu_xNb_{1-y}Ta_yO₄ ceramic solid solutions. *Appl. Phys. A*, 2024, vol. 130, p. 664.
10. Titov R., Kadetova A., Tokko O., Sidorov N., Palatnikov M., Teplyakova N., Masloboeva S., Biryukova I., Efremov I., Manukovskaya D. Influence of doping technology on the stoichiometry and features of the localization of B³⁺ cations in LiNbO₃:B single crystals. *Crystals*, 2023, vol. 13, no. 8, p. 1245.
11. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A., Sidorov N., Teplyakova N., Biryukova I., Tokko O. Structure, optical properties and physicochemical features of LiNbO₃:Mg,B crystals grown in a single technological cycle: an optical material for converting laser radiation. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 13, p. 4541.
12. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Masloboeva S. M., Smirnov M. V., Sidorova O. V., Kadetova A. V., Zelenina E. V., Efremov V. V., Fedorinova Y. P. Sol-gel synthesis and structural and luminescent characteristics of a Gd_{0.96}Eu_{0.01}Sm_{0.01}Tb_{0.01}Er_{0.01}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O₄ polycrystalline solid solution. *J. Korean Ceram. Soc.*, 2023, vol. 60, pp. 657–668.
13. Palatnikov M., Sidorov N., Kadetova A., Titov R., Biryukova I., Makarova O., Manukovskaya D., Teplyakova N., Efremov I. Growing, Structure and Optical Properties of LiNbO₃:B Crystals, a Material for Laser Radiation Transformation. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 2, p. 732.

14. Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Smirnov M. V., Andryushin K. P., Shilkina L. A., Reznichenko L. A., Efremov V. V., Masloboeva S. M. Optimization of obtaining of transparent luminescent ceramics YNbO_4 by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel. *Opt. Mater.*, 2022, vol. 129, p. 112541.
15. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO_3 based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A.*, 2020, vol. 384, no. 14, p. 126289.
16. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kadetova A. V., Teplyakova N. A., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Concentration threshold in optically nonlinear $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$ crystals. *Opt. Laser Technol.*, 2021, vol. 137, p. 106821.
17. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Makarova O. V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle. *Opt. Laser Technol.*, 2022, vol. 147, p. 107671.
18. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V. Thermal hysteresis of electromechanical characteristics of $\text{Y}+42^\circ$ cut LiTaO_3 single crystals. *Inorg. Mater.*, 2017, vol. 53, pp. 708–712.

Информация об авторах

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
И. В. Бирюкова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
С. М. Маслбоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
О. В. Палатникова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. А. Сандлер — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
Р. А. Титов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Н. А. Теплякова — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе;
И. Н. Ефремов — младший научный сотрудник;
А. А. Габаин — ведущий инженер;
Д. В. Мануковская — младший научный сотрудник.

Information about the authors

M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Chief researcher;
N. V. Sidorov — DSc (Physics and Mathematics), Chief researcher;
O. B. Shcherbina — PhD (Engineering), Leading researcher;
I. V. Biryukova — PhD (Engineering), Leading researcher;
M. V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading researcher;
O. V. Palatnikova — PhD (Engineering), Senior researcher;
V. A. Sandler — PhD (Physics and Mathematics), Leading researcher;
R. A. Titov — PhD (Engineering), Researcher;
L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher;
N. A. Teplyakova — PhD (Physics and Mathematics), Leading researcher;
V. V. Efremov — PhD (Engineering), Deputy director for scientific work;
I. N. Efremov — Research Assistant;
A. A. Gabain — Leading engineer;
D. V. Manukovskaya — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 669.293'294'296:621.762.22'24
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002

РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Валерий Николаевич Колосов², Татьяна Юрьевна Прохорова³, Марина Николаевна Мирошниченко⁴, Михаил Валентинович Крыжанов⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени

И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

³t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>

⁴m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

⁵m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

Аннотация

В статье приведены результаты исследований ИХТРЭМС в области металлургии редких металлов. Они включают разработку и реализацию технологий танталовых конденсаторных порошков, натриетермического порошка циркония и электролитических сверхпроводящих материалов на основе ниобия. Рассмотрены принципиальные технологические схемы и оригинальные решения отдельных входящих в них операций получения перечисленных материалов.

Ключевые слова:

тантал, ниобий, цирконий, порошок, сверхпроводник, удельный заряд

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-2025-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0058.

Для цитирования:

Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук в области металлургии редких металлов / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 16–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002.

Original article

DEVELOPMENTS OF ICT KSC RAS IN THE FIELD OF METALLURGY OF RARE METALS

Veniamin M. Orlov¹, Valeriy N. Kolosov², Tatiana Yu. Prokhorova³, Marina N. Miroshnichenko⁴, Mikhail V. Kryzhanov⁵

^{1–5}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

³t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>

⁴m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

⁵m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

Abstract

The paper presents the results of ICT KSC RAS research in the field of rare metal metallurgy. They include the development and realization of technologies of tantalum capacitor powders, zirconium sodium-thermal powder and electrolytic superconducting materials based on niobium. The principal technological schemes and original solutions of separate operations included in them for obtaining the above materials are considered.

Keywords:

tantalum, niobium, zirconium, powders, superconductor, specific charge

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No. FMEZ-2025-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0058.

For citation:

Developments of ICT KSC RAS in the field of metallurgy of rare metals / V. M. Orlov [et al.]// Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 16–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.002.

Введение

Исследования ИХТРЭМС в области металлургии проводятся в лаборатории металлургии редких элементов с момента ее основания В. И. Константиновым в 1963 г. Направлением работы лаборатории являлось исследование электрохимических и металлургических процессов получения тугоплавких металлов и их сплавов с последующей практической реализацией результатов на базе фундаментальных исследований.

В настоящем докладе приведены краткие результаты исследований по разработке и реализации технологии танталовых конденсаторных порошков, натриетермического циркониевого порошка и электролитических сверхпроводящих материалов на основе ниобия.

Танталовые конденсаторные порошки

Ежегодно в мире более трети всего произведенного тантала потребляется конденсаторной промышленностью, большая часть из которого — танталовый порошок [1]. При этом для производства конденсаторов используют три типа порошков, отличающихся технологией производства. Порошки с осколочной формой частиц получают из слитков высокочистого тантала методом гидрирования — размола — дегидрирования. Удельный заряд таких порошков не превышает $8\,000\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Их используют главным образом для изготовления особо надежных конденсаторов, применяющихся в аппаратуре специального назначения. Для изготовления конденсаторов с удельным зарядом от $8\,000$ до $90\,000\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$ применяют натриетермические порошки, полученные восстановлением гептафторотанталата калия (K_2TaF_7). Для еще более высоких удельных зарядов применяют магниетермические порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала (Ta_2O_5) парами магния. Их удельный заряд достигает $100\,000$ – $150\,000\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$ и более.

Исследования по технологии электролитических конденсаторных танталовых порошков в лаборатории металлургии редких элементов начались с момента ее создания. Первичный порошок получали электролизом оксифторидных расплавов. Порошок прессовали в таблетки, подвергали вакуумному рафинированию при температуре $2\,073$ – $2\,173\text{ К}$, которые гидрировали, размалывали и дегидрировали по обычной методике. Технология прошла опытно-промышленную проверку на «Ульбинском металлургическом заводе» («УМЗ»). Для повышения качества порошков и экономичности процесса в дальнейшем был разработан способ гидрирования-дегидрирования с использованием водорода в замкнутом цикле. Способ в промышленном масштабе для получения порошков ниобия освоен в 1977–1978 гг. на АО «Силмет» и в 1995–1997 гг. на АО ЧМЗ. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1, а.

Увеличение удельного заряда конденсаторов связано с уменьшением размера частиц используемых порошков, что вызывает трудности в работе у потребителей. Лучшими характеристиками обладают порошки, полученные агломерацией мелкодисперсных частиц. По заказу НИИ «Гириконд» нами была разработана оригинальная технология агломерации непосредственно порошка гидрида с использованием водорода в замкнутом цикле (рис. 1, б). Для ее реализации, в соответствии с решением координационного совета по металлургии тантала от 22.06.1989, на АО «УМЗ» создали опытно-промышленную установку. По результатам испытаний опытно-промышленных партий порошков предприятие выпустило ТУ 120 РК 76224400-410-93 на порошок танталовый агломерированный. Начиная с 1998 г. на модельной установке ИХТРЭМС по договорам с предприятиями изготовлено около 4 т порошков с удельным зарядом $4\,500$ – $7\,200\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Порошки использовали в серийном производстве АО «Завод “Мезон”», АО «Реконд», АО «НИИ “Гириконд”».

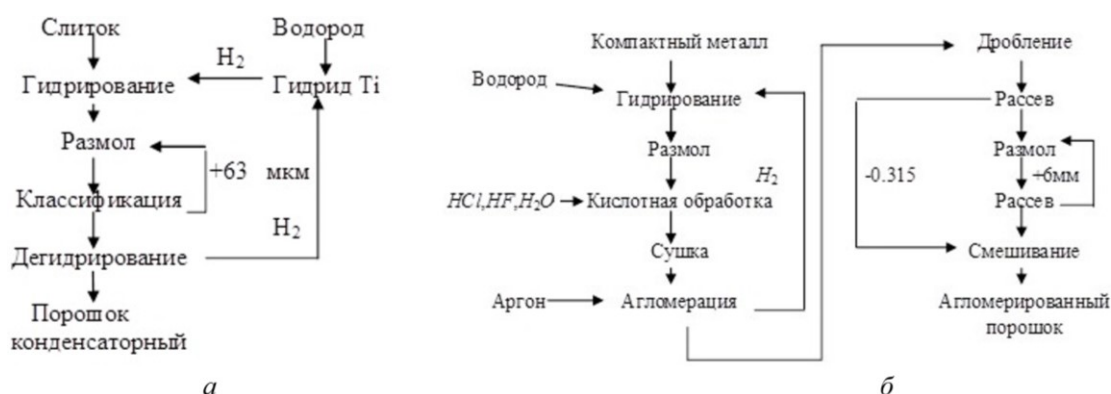


Рис. 1. Принципиальная схема процесса:
а — гидрирования-дегидрирования; б — получения агломерированных конденсаторных порошков, с использованием водорода в замкнутом цикле

Возможность получения высокочистых гептафторотанталата калия и натрия по разработанным в ИХТРЭМС технологиям позволила в 1985 г. начать исследования по технологии высокочистых натриетермических конденсаторных порошков. Для укрупненной проверки результатов лабораторных исследований была создана модельная установка, реактор которой позволяет получать до 6 кг порошка Та за один цикл восстановления (рис. 2, а). В короткие сроки были разработаны технические условия ТУ ТЦАФ.6700093.001 от 10.02.94 и организован выпуск опытных партий конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000–14000 мкКл·г⁻¹, которые использовали в производстве конденсаторов АО «Завод “Мезон”», АО «НИИ “Гириконт”», АО «Электонд», АО «НЗР “Оксид”».



Рис. 2. Установка восстановления (а) и письмо с обращением директора ИХТРЭМС В. Т. Калинникова к руководству АО ЧМЗ по организации производства танталовых конденсаторных порошков (б)

Достигнутые практические результаты по технологии осколочных агломерированных и натриетермических порошков позволили директору ИХТРЭМС член-корр. РАН В. Т. Калинникову уже в 1997 г. обратиться к руководству АО ЧМЗ с предложением организации производства танталовых конденсаторных порошков (рис. 2, б).

Дальнейшие исследования по повышению удельного заряда натриетермических конденсаторных порошков позволили дополнить ТУ ТЦАФ.6700093.001 требованиями к порошкам с зарядом 20 000–70 000 мкКл·г⁻¹, которые в своих разработках использовал НИИ «Гириконт». Конечным

результатом исследований по технологии осколочных агломерированных и высокочемких натриетермических порошков явилась разработка исходных данных для проектирования на АО ЧМЗ промышленного производства этих классов конденсаторных порошков (2018 г.).

Потребность конденсаторной промышленности в отечественных порошках с удельным зарядом на уровне 100 тыс. мкКл·г⁻¹ и выше дала основание начать в 2006 г. исследования по технологии высокочемких магниетермических конденсаторных танталовых порошков. Нами исследовано влияние генезиса прекурсора (Ta₂O₅) и условий восстановления на характеристики получаемого магниетермического порошка тантала. Определены режимы последующих операций для придания порошку необходимых в производстве конденсаторов характеристик. Это позволило по договору с АО «НИИ “Тириконд”» в 2019–2021 гг. на модельной установке (рис. 3, а) с разовой загрузкой пентаоксида до 750 г получить первичные порошки с удельной поверхностью на уровне 5 м²·г⁻¹ и содержанием кислорода около 1,5 %. Модификацию характеристик первичных порошков для уменьшения содержания кислорода, регулировки удельного заряда и улучшения текучести осуществляли разными способами [2]. Это позволило по разработанной технологии изготовить опытные партии магниетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом от 80000 до 120 000 мкКл·г⁻¹. Термообработка предварительно гранулированного порошка в вакууме с последующим раскислением позволила получить порошки с хорошей текучестью (рис. 3, б).

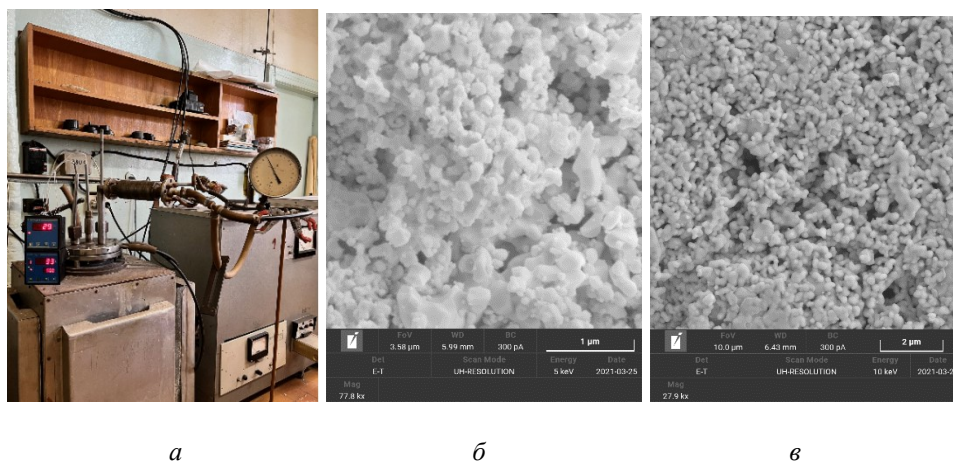


Рис. 3. Вид модельной установки восстановления (а), конденсаторный порошок (б) и спеченный анод из него (в)

Опытные партии порошков прошли технологическое опробование в АО «НИИ “Тириконд”». На основании полученных результатов разработаны технические условия ТУ 24.45.30-001-24903273-2021 на порошки танталовые конденсаторные классов К-80, К-90, К-100, К-120. В институте продолжают работы по совершенствованию технологии танталовых магниетермических порошков с целью улучшения текучести порошков и электрических характеристик анодов. Работа осуществляется в тесном контакте с производителями конденсаторов.

Сверхпроводящие материалы на основе ниобия

Исследования по получению сверхпроводящих материалов на основе ниобия в ИХТРЭМС развивались с начала 1970-х гг. Была разработана технология нанесения на подложки из различных металлов сверхпроводящих покрытий высокочистого ниобия и соединения Nb₃Sn из расплавов солей [3]. При разработке технологии была выполнена работа по созданию комплекса, включающего измерение широкого спектра физико-механических свойств сверхпроводящих материалов (рис. 4). Использование комплекса позволило исследовать структурные особенности материалов, влияние технологических параметров процесса нанесения сверхпроводника на его критические и другие характеристики [4], что, в соответствии с научно-технической программой 0.14.02 (Распоряжение

Академии наук № 10103-893 от 11 июня 1987 г.), обеспечило разработку и изготовление устройств, использующих явление сверхпроводимости (ротор криогенного гироскопа, СВЧ-резонаторы, магнитные экраны, и др.). Работу осуществляли в тесном контакте с предприятиями НПО «Азимут» и НИИЭФА им. Д. В. Ефремова.

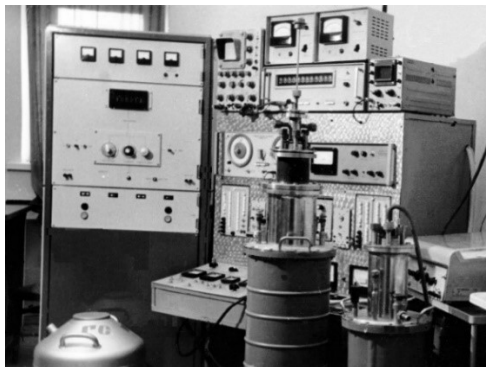


Рис. 4. Общий вид установки для исследований материалов при криогенных температурах

Порошки натриетермического циркония

Порошки циркония, получаемые металлотермическим восстановлением фтороцирконата калия натрием, нашли широкое применение в качестве компонента различных пиротехнических устройств [5]. Поскольку производство таких порошков осталось в Украине, в ИХТРЭМС по заказу ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и поддержке директора института академика В. Т. Калининкова в 1997–2000 гг. была разработана пожаро-взрывобезопасная технология порошка циркония натриетермического, соответствующего ТУ 48-4-376-76 на порошок марки ПЦрН-А, из отечественного сырья. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 5.

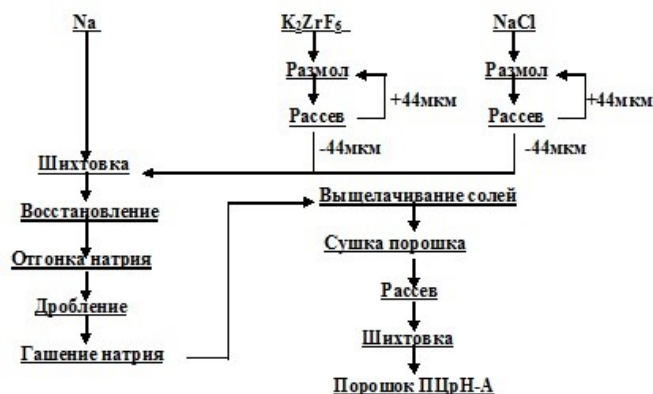


Рис. 5. Технологическая схема получения порошка циркония натриетермического

Для обеспечения пожаробезопасности процесса предложена отгонка остатков щелочного металла после завершения восстановления. Опробование опытных партий порошков, изготовленных в ИХТРЭМС, выполненное в «РФЯЦ-ВНИИЭФ», показало, что они отвечают всем требованиям, предъявляемым к воспламенительным пиротехническим составам. В 2005–2008 гг. технология освоена на опытно-промышленном участке ФГУП «ПО «Маяк»». В 2010 г. по договору с ОАО «Гиредмет» были разработаны исходные данные для проектирования промышленного производства (2 т/год) и осуществлялось научное сопровождение проекта. Технологическое сопровождение организации промышленного производства натриетермического порошка циркония осуществлялось в 2023 г. по договору с АО ЧМЗ.

Выводы

В результате проведенных исследований в ИХТРЭМС разработаны:

- 1) технологии агломерированных осколочных, натриетермических и магниетермических танталовых конденсаторных порошков, которые могут служить основой для создания отечественного промышленного производства конденсаторных порошков всех классов;
- 2) технология нанесения сверхпроводящих покрытий на основе ниобия и станныда ниобия, обеспечивающая возможность изготовления сверхпроводящих устройств различного назначения;
- 3) пожаро-взрывобезопасная технология порошка циркония натриетермического марки ПЦрН-А из отечественного сырья, внедрение которой позволило обеспечить отрасль важным стратегическим материалом.

Список источников

1. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation // T.I.C. bulletin. 2020. No. 180. P. 10–15.
2. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Исследование термической обработки магниетермических порошков тантала и ниобия // Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.
3. Колосов В. Н. Критерии выбора подложки для электрохимического осаждения Nb₃Sn // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1094–1105.
4. Колосов В. Н., Шевырев А. А. Структура и текстура электролитических сверхпроводящих покрытий высокочистого ниобия // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. С. 839–845.
5. von Miller G. L. Zirconium. London. Butterworths Scientific Publications, 1957, 548 p.

References

1. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation. *T.I.C. bulletin*, 2020, No. 180, pp. 10–15.
2. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Heat treatment of tantalum and niobium powders prepared by magnesium-thermic reduction. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2017, No. 11, pp. 905–911. (In Russ.).
3. Kolosov V. N. Criteria for selecting substrates for Nb₃Sn electrodeposition. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, pp. 961–971. (In Russ.).
4. Kolosov V. N., Shevyrev A. A. Structure and texture of electrolytic superconducting coatings of high purity niobium. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, pp. 786–792. (In Russ.).
5. von Miller G. L. *Zirconium*. London, Butterworths Scientific Publications, 1957, 548 p.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Т. Ю. Прохорова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник;

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

V. N. Kolosov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

T. Yu. Prokhorova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher;

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.05.2025; принята к публикации 02.07.2025.

The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.05.2025; accepted for publication 02.07.2025.

Научная статья
УДК 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА ДЛЯ СОРБЦИИ Nd^{3+} И Er^{3+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Артур Сергеевич Вашурин

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия, vashurin@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2239-8753>*

Аннотация

Рассмотрены особенности использования сольвотермического метода и метода смешения при получении материалов на основе соединений кобальта — 2-этилимидазолат или терефталата соответственно. Показана возможность варьирования параметрами получаемых частиц от 0,15 до 1 мкм за счет природы линкера и методики синтеза материала. Для полученных материалов выполнен анализ сорбционных свойств по отношению к Nd^{3+} и Er^{3+} из их водных растворов. Установлено, что сорбция Nd^{3+} выше по сравнению с Er^{3+} , что связано с особенностями механизма данного процесса.

Ключевые слова:

d-металлы, редкоземельные металлы, жидкофазные системы, сорбция, материалы, синтез, свойства

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).

Финансирование:

Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).

Для цитирования:

Вашурин А. С. Синтез функциональных материалов на основе соединений кобальта для сорбции Nd^{3+} и Er^{3+} из водных растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 22–26. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003.

Original article

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON COBALT COMPOUNDS FOR THE SORPTION OF Nd^{3+} AND Er^{3+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Arthur S. Vashurin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia, vashurin@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2239-8753>*

Abstract

The features of using the solvothermal method and the mixing method in the production of materials based on cobalt – 2-ethylimidazolate or terephthalate compounds, respectively, are considered. The possibility of varying the parameters of the obtained particles from 0.15 to 1 μm due to the nature of the linker and the method of material synthesis is shown. The sorption properties with respect to Nd^{3+} and Er^{3+} from their aqueous solutions were analyzed for the obtained materials. It has been found that the sorption of Nd^{3+} is higher than that of Er^{3+} , which is related to the mechanism of this process.

Keywords:

d-metals, rare earth metals, liquid-phase systems, sorption, materials, synthesis, properties

Acknowledgments:

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant agreement № 075-15-2025-584).

Funding:

Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant agreement №075-15-2025-584).

For citation:

Vashurin A. S. Synthesis of Functional Materials Based on Cobalt Compounds for the Sorption of Nd^{3+} and Er^{3+} From Aqueous Solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 22–26. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.003.

Введение

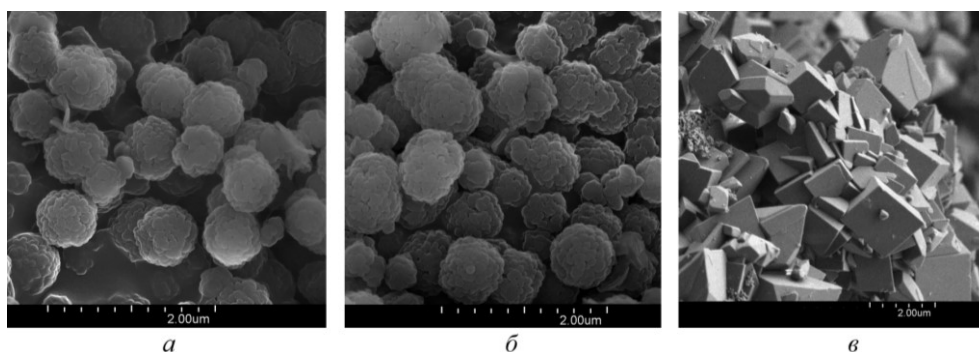
Современные технологии переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы или редкоземельные металлы (РЗЭ), включают в себя различные многостадийные гидро- и пирометаллургические процессы, необходимые для разделения и извлечения целевых металлов [1–4]. В ходе этих химико-технологических процессов, включающих растворные стадии,

неизбежно образуются соединения металлов платиновой группы или РЗЭ, которые идут на вторичную переработку или выводятся из технологического цикла вместе с отходами производства [1–4], при этом доля последних в некоторых случаях может быть достаточно велика. Повышение степени извлечения целевых металлов из обедненного сырья, в том числе техногенного и вторичного, может быть достигнуто за счет использования новых типов экстрагентов и сорбционных систем, например таких, как глубокие эвтектические растворители [5; 6], материалы на основе макрогетероциклических соединений [7–9] или металлоорганических каркасных структур (МОКС) [10–14]. Использование МОКС при создании материалов с заданными физико-химическими свойствами широко изучается в настоящее время [10–14], в том числе и при создании новых типов сорбентов.

Целью данной работы являлся синтез пористых МОКС материалов на основе соединений кобальта и исследование процессов сорбции катионов РЗЭ в водных средах.

Результаты

Ранее в наших работах [15; 16] были показаны особенности использования сольвотермического синтеза и прямого смешения для получения МОКС на основе 2-этилмидазолат кобальта(II), терефталата железа(III) и терефталата кобальта(II). Было установлено (рисунок), что использование метода прямого смешения позволяет получать сферические частицы этилмидазолат кобальта(II), в то время как при сольвотермическом синтезе получаются частицы кубической формы [15; 16]. Данное различие прежде всего связано с влиянием внешних параметров, при которых проводится процесс синтеза материала, а именно температуры и давления. Для терефталатов кобальта и железа одинаковый вид отдельных частиц в виде усеченной с двух сторон призмы обусловлен влиянием органического фрагмента в составе МОКС.



СЭМ-изображения образцов Co-MOF:

a — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:4 (метод смешения); *б* — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:8 (метод смешения);
в — $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ 1:4 (сольвотермальный синтез) [15]. Концентрация Co^{2+} составляла 0,2 ммоль

Важным с точки зрения использования подобных материалов в качестве сорбентов является их размер и параметр пористости. Так, используя сольвотермический метод синтеза возможно получать частицы материала на основе 2-этилмидазолат кобальта в диапазоне от 0,5 до 1 мкм. В случае использования в качестве связывающего линкера фрагмента терефталевой кислоты размер частиц варьируется от 0,15–0,25 мкм. В данной серии материалов наиболее перспективными сорбционными параметрами обладает материал $\text{Co}^{2+}:\text{Im}$ в соотношении 1:4. Параметры его удельной поверхности по БЭТ составили порядка $1158 \pm 9,6 \text{ м}^2/\text{г}$ при объеме пор порядка $5,63 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$.

Возможность сорбции полученными МОКС катионов редкоземельных металлов (Nd^{3+} и Er^{3+}) изучена на примере водных растворов соответствующих солей.

Сорбционную емкость (J , ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

Степень извлечения E_d определяли по соотношению:

$$E_d = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{C_0}. \quad (2)$$

Обработка изотерм адсорбции ионов металлов проводилась с использованием модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теории объемного заполнения пор (ТОЗМ) для различных типов пористой структуры адсорбентов. Значения предельных адсорбций и адсорбционных коэффициентов определялись по стандартной методике в линейных координатах соответствующих изотерм. Также были рассчитаны константы Генри, которые в физическом смысле совпадают с термодинамическими коэффициентами распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества. В рамках формальной обработки по величинам адсорбции и определенной предельной адсорбции были определены максимальные степени заполнения поверхности θ . Кроме того, по известным термодинамическим соотношениям определено изменение энергии Гиббса $\Delta_a G^\circ(\theta)$ адсорбции в условиях проведения эксперимента.

Как видно из таблицы, значения E_d , превышающие 30 %, показывают высокую эффективность извлечения катионов из водных растворов при использовании синтезированных МОКС. Изотермы адсорбции для Nd^{3+} и Er^{3+} имеют форму, типичную для Ленгмюровской модели адсорбции. Это проявляется в быстром росте адсорбции на начальном этапе с последующим выходом на плато, что соответствует насыщению поверхности адсорбента. Модель Ленгмюра предполагает наличие ограниченного числа активных центров на поверхности, которые заполняются молекулами адсорбата до достижения максимального значения. Как видно из таблицы, модель Ленгмюра демонстрирует относительно низкие коэффициенты детерминации (R^2), что указывает на ограниченную применимость этой модели для описания сорбционного процесса в рассматриваемых системах.

Параметры адсорбции, полученные с использованием моделей Ленгмюра и ТОЗМ

Ион	E _d	Модель Ленгмюра				Δ _a G°, кДж/моль	Модель ТОЗМ			
		a _m , мг/г	b	θ _{ср}	θ _{max}		n = 3			
							R ²	a _m , мг/г	θ _{ср}	θ _{max}
Nd ³⁺	0,81	0,16760	20,09	0,35	0,60	-7,43	0,9994	0,00263	0,75	0,80
Er ³⁺	0,69	0,01789	67,8	0,69	0,88	-10,45	0,9035	0,00824	0,14	0,21

Примечание. Изучение адсорбционных свойств каркасных структур по отношению к ионам редкоземельных металлов (Nd^{3+} и Er^{3+}) проводили в статических условиях при температуре 298,15 К. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ К. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (для всех солей навеска сорбента составляла 0,1 г) и переменных концентраций. Концентрация солей варьировала от 0,01 до 0,05 моль/л.

Модель ТОЗМ демонстрирует значительно более высокие R^2 , особенно при увеличении порядка модели. Для Nd^{3+} значения R^2 приближаются к 1 при $n = 3$, что свидетельствует о практически полном соответствии экспериментальных данных этой модели. Однако для Er^{3+} качество аппроксимации несколько ниже ($R^2 = 0,9035$ при $n = 3$), что может быть связано с особенностями его взаимодействия с Co-ZIF. Проверка ТОЗМ также осуществлялась при $n = 1$, $n = 2$, при этом высокая степень линеаризации экспериментальных данных не наблюдалась. Данный факт служит дополнительным подтверждением образования цеолитоподобной структуры у материала.

Важным фактором, влияющим на сорбцию, является степень гидратации ионов. Количество молекул воды в первой координационной сфере ионов играет существенную роль в их взаимодействии с поверхностью материала. Например, ион Nd^{3+} , имеющий 9 молекул воды в первой координационной сфере, демонстрирует более высокую сорбционную емкость по сравнению с Er^{3+} , у которого в первой координационной сфере 8 молекул воды. Эти различия в гидратации могут влиять на доступность активных центров сорбента для ионов, что приводит к незначительным отклонениям в тенденции изменения величин предельной адсорбции от теоретически ожидаемых. Максимальная сорбционная емкость (a_m), рассчитанная по модели ТОЗМ, оказалась ниже, чем по модели Ленгмюра.

Выводы

Получены и охарактеризованы металлоорганические каркасные структуры, проявляющие высокую сорбционную эффективность по отношению к катионам редкоземельных элементов, находящихся в водном растворе. Показаны особенности использования моделей Ленгмюра и ТОМЗ при описании рассматриваемых в работе сорбционных процессов. Рассчитаны параметры адсорбции ионов Nd^{3+} и Er^{3+} в присутствии материала $\text{Co}^{2+}:\text{Im } 1:4$ (сольвотермальный синтез) из соответствующих водных растворов.

Список источников

1. Юшина Т. И., Петров И. М., Черный С. А., Петрова А. И. Обзор технологий переработки сырья редкоземельных металлов (РЗМ) на действующих предприятиях // Обогащение руд. 2020. № 2. С. 46–51.
2. Иванец Д. В., Тананаев И. Г., Сарычев Г. А. Извлечение редкоземельных элементов из отработавшего ядерного топлива // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 66–72.
3. Тер-Оганесянц А. К., Анисимова Н. Н., Шестакова Р. Д. и др. Гидрометаллургическая технология переработки электролитных шламов с получением высокоселективных концентратов платиновых металлов // Цветные металлы. 2005. № 10. С. 69–72.
4. Федосеев И. В., Баркан М. Ш. Гидрокарбонильная технология переработки бедных промпродуктов на богатые селективные концентраты платиновых металлов // Цветные металлы. 2014. № 8 (860). С. 42–45.
5. Чикинева Т. Ю., Зиновьева И. В., Уварова Е. С. и др. Экстракция металлов из нитратных растворов глубоким эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59, № 2. С. 3–13.
6. Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Вошкин А. А. Глубокий эвтектический растворитель на основе диалкилфосфиновой кислоты в экстракции Nd(III) // Цветные металлы и минералы — 2024 : сборник тезисов докладов двенадцатого международного конгресса (Красноярск, 09–13 сентября 2024 г.). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. С. 1011–1012.
7. Koifman O. I., Ageeva T. A., Beletskaya I. P. et al. Macrocyclic Compounds—a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices // Macrocyclic Compounds. 2020. V. 13, No. 4. P. 311–467.
8. Вашурин А. С., Бобров А. В., Ботнарь А. А. и др. Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, № 7. С. 76–97.
9. Basova T. V., Belykh D. V., Vashurin A. S. et al. Tetrapyrrole Macrocyclic Compounds. Structure–Property Relationships // Journal of Structural Chemistry. 2023. V. 64, No. 5. P. 766–852.
10. Yingming Chen, Fei Gao, Yali Li, Dong Zeng, et al. Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): A review // J. Alloys and Compounds. 2025. V. 1030. a. n. 180923.
11. Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Synthesis, and Characterization // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 280–307.
12. Khan S. N., Zhao M., Abbas F., Enujekwu F. M. Engineering strategies and structural-property relationships of metal-organic frameworks (MOFs) toward enhanced CO_2 adsorption // Chem. Eng. Sci. 2026. V. 320, Part C. a. n. 122626.
13. Yuting Yang, Yu Yang, Xiaoman Zhang, Lingxue Li, et al. A hierarchically porous MOF engineered via chelation-etching for high-capacity selective dye adsorption // J. Solid State Chem. 2025. V 352. a. n. 125609.
14. Mubarak A. S., Salih S. S., Kadhom M., Ghosh T. K. Removal of heavy metals from contaminated water using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A review on techniques and applications // Mat. Sci. Eng.: B. 2025. V 315. a. n. 118105.
15. Карасева А. А., Диалло А., Филиппов Д. В., Вашурин А. С. Синтез и морфологические особенности материалов на основе соединений железа(III) и кобальта(II) // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2025. Т. 68, № 1. С. 77–84.
16. Filippov D. V., Amadou D., Erzunov D. A., Vashurin A. S. Co(II) – MOF Based Materials for Lanthanide Ions Sorption Processes // SSRN. 2025. DOI 10.2139/ssrn.5039770.

References

1. Yushina T. I., Petrov I. M., Cherny S. A., Petrova A. I. Obzor tekhnologii pererabotki sirya redkozemelnykh metallov (RZM) na deistvuyushchikh predpriyatiyakh [Overview of processing technologies for the raw materials of rare-earth metals (REM) at existing enterprises]. *Obogashchenie Rud* [Mineral processing Journal], 2020, No 2, pp. 46–51. (In Russ.).
2. Ivanets D. B., Tananaev I. G., Sarychev G. A. Izvlechenie redkozemelnykh elementov iz otrabotavshogo yadernogo topliva [Extraction of rare-earth elements from spent nuclear fuel]. *Tsvetnie metalli* [Non-Ferrous Metals], 2012, No 3, pp. 66–72. (In Russ.).

3. Ter-Oganesyants A. K., Anisimova N. N., Shestakova R. D. et al. Gidrometallurgicheskaya tekhnologiya pererabotki elektrolitnykh shlamov s polucheniem visokoselektivnykh kontsentratsiy platinovykh metallov [Hydrometallurgical technology for processing electrolyte sludge to produce highly selective platinum metal concentrates]. *Tsvetnie metallic* [Non-Ferrous Metals], 2005, No 10, pp. 69–72. (In Russ.).
4. Fedoseev I. V., Barkan M. Sh. Gidrokarbonilnaya tekhnologiya pererabotki bednykh promproduktov na bogatie selektivnie kontsentrati platinovykh metallov [Hydrocarbonyl technology for processing poor industrial products into rich selective platinum metal concentrates]. *Tsvetnie metallic* [Non-Ferrous Metals], 2014, No 8, pp. 42–45. (In Russ.).
5. Chikineva T. Yu., Zinovieva I. V., Uvarova E. S. et al. Ekstraktsiya metallov iz nitratnykh rastvorov glubokim evtekticheskim rastvoritelem di(2,4,4-trimetilpentil)fosfinovaya kislota/fenol [Extraction of metals from nitrate solutions with a deep eutectic solvent di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphoric acid/phenol]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2025, V. 59, No 2, pp. 3–13. (In Russ.).
6. Zahodyaeva Yu. A., Zinovieva I. V., Voshkin A. A. Glubokii evtekticheskii rastvoritel na osnove dialkilfosfinovoi kisloty v ekstraktsii Nd(III) [Deep eutectic solvent based on dialkylphosphinic acid in Nd(III) extraction]. *Materialy dvenadtsatogo mezhdunarodnogo kongressa "Tsvetnie metalli i mineraly — 2024" (Krasnoyarsk, 9–13 sentyabrya 2024 g.)* [Proceedings of the Twelfth International Congress “Non-ferrous metals and minerals—2024”]. Krasnoyarsk, 2024, pp. 1011–1012. (In Russ.).
7. Koifman O. I., Ageeva T. A., Beletskaya I. P. et al. Macroheterocyclic Compounds—a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices. *Macroheterocycles*, 2020, Vol. 13, No. 4, pp. 311–467.
8. Vashurin A. S., Boborov A. V., Botnar A. A. et al. Khimiya zhidkofaznykh sistem i funktsionalnykh materialov na osnove koordinatsionnykh soedinenii lineinykh i tsiklicheskikh polipirrolov [Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles]. *Izvestiya visshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Technology], 2023, V. 66, No. 7, pp. 76–97. (In Russ.).
9. Basova T. V., Belykh D. V., Vashurin A. S. et al. Tetrapyrrole Macroheterocyclic Compounds. Structure–Property Relationships. *Journal of Structural Chemistry*, 2023, Vol. 64, No. 5, pp. 766–852.
10. Yingming Chen, Fei Gao, Yali Li, Dong Zeng, et al. Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): A review. *Journal Alloys and Compounds*, 2025, Vol. 1030, article number 180923.
11. Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Synthesis, and Characterization. *Russian Chemical Review*, 2016, Vol. 85, pp. 280–307.
12. Khan S. N., Zhao M., Abbas F., Enujekwu F. M. Engineering strategies and structural-property relationships of metal-organic frameworks (MOFs) toward enhanced CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Science*, 2026, Vol. 320, Part C, article number 122626.
13. Yuting Yang, Yu Yang, Xiaoman Zhang, Lingxue Li, et al. A hierarchically porous MOF engineered via chelation-etching for high-capacity selective dye adsorption. *Journal Solid State Chemistry*, 2025, Vol. 352, article number 125609.
14. Mubarak A. S., Salih S. S., Kadhom M., Ghosh T. K. Removal of heavy metals from contaminated water using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A review on techniques and applications. *Materials Science and Engineering B*, 2025, Vol. 315, article number 118105.
15. Karaseva A. A., Diallo A., Filippov D. V., Vashurin A. S. Sintez i morfologicheskie osobennosti materialov na osnove soedinenii zheleza(III) i kobalta(II) [Synthesis and morphological features of materials based on iron(III) and cobalt(II) compounds]. *Izvestiya visshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Technology], 2025, V. 68, No.1, pp. 77–84. (In Russ.).
16. Filippov D. V., Amadou D., Erzunov D. A., Vashurin A. S. Co(II) – MOF Based Materials for Lanthanide Ions Sorption Processes. *SSRN*, 2025.

Информация об авторе

А. С. Вашурин — доктор химических наук, заведующий НТЦ «Платиновый центр ИОНХ РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Information about the author

A. S. Vashurin — DSc (Chemistry), Head of Platinum Center of IGIC, Leading researcher.

Статья поступила в редакцию 01.08.2025; одобрена после рецензирования 01.09.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 01.08.2025; approved after reviewing 01.09.2025; accepted for publication 08.09.2025.

Научная статья
УДК 553.3/4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.004

СНОВА О РЕДКИХ ЗЕМЛЯХ ИЗ АПАТИТА

Андрей Валерьевич Нечаев¹, Евгений Георгиевич Поляков²

^{1, 2}АО «ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

¹*anechaev@rusredmet.ru*

²*ev-polyakov@mail.ru*

Аннотация

Рассмотрено современное состояние рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и тенденции его развития. Показана доминирующая роль магнитных РЗЭ — Pr, Nd, Sm, Dy в общей структуре потребления РЗМ. Перечислены требования к месторождениям, удовлетворяющие требованиям рынка в кратко- и среднесрочной перспективах. Предложен приоритетный порядок освоения отечественных месторождений редкоземельного сырья.

Ключевые слова:

рынок РЗЭ, Pr, Nd, Sm, Dy, апатит, экстракционная фосфорная кислота

Для цитирования:

Нечаев А. В., Поляков Е. Г. Снова о редких землях из апатита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 27–30. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.004.

Original article

AGAIN ABOUT RARE EARTHS FROM APATITE

Andrey V. Nechaev¹, Evgeny G. Polyakov²

^{1, 2}*Rusredmet Group of Companies, St. Petersburg, Russia*

¹*anechaev@rusredmet.ru*

²*ev-polyakov@mail.ru*

Abstract

The current state of the market of rare earth metals and trends in its development are considered. The dominant role of magnetic REEs—Pr, Nd, Sm, Dy in the overall structure of REM consumption is shown. The requirements for deposits that meet the requirements of the market in the short and medium term are presented. A priority procedure for the development of domestic deposits of rare earth raw materials is proposed.

Keywords:

REE market, Pr, Nd, Sm, Dy, apatite, extractive phosphoric acid

For citation:

Nechaev A. V., Polyakov E. G. Again about rare earths from apatite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 27–30. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.004.

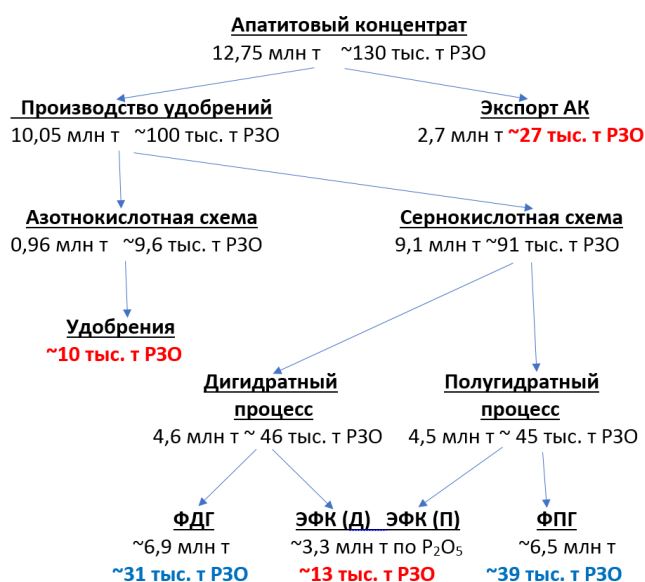
Внимание, уделяемое в настоящее время редким землям в мире, объясняется их важной, подчас решающей, ролью в энергетике, транспорте, робототехнике и других отраслях. За годы проведения специальной военной операции они, используемые в производстве разнообразных дронов, принципиально изменили тип боевых действий. Не удивительно, что сейчас сектор редкоземельных металлов стал самым быстрорастущим сектором с точки зрения инвестиций в мировую горнодобывающую промышленность [1]. Наиболее быстрорастущим сектором потребления РЗМ является производство магнитов (более 40 % по объему и 90 % по стоимости), где востребованы, прежде всего, Pr, Nd, Sm, Tb и Dy, в меньшей степени — Ce и Gd, причем здесь потребность в празеодиме, неодиме и самариикратно превышает потребность в церии, гадолинии, тербии и диспрозии.

Подавляющее количество мировых месторождений, пригодных для извлечения редких земель, богато преимущественно церием и лантаном. Но даже относительно высокое содержание в рудах неодима и празеодима оказывается недостаточным для устойчивого развития магнитной отрасли. По прогнозам ведущей группы аналитиков из Adamas Intelligence [2], при ожидаемом росте мирового

спроса на магниты NdFeB в среднем на 7,5 % в год в период 2023–2040 гг., рост среднегодового производства дидима (Nd + Pr), диспрозия и тербия в мире составит только 5,2 %. Прогнозируется дефицит оксида дидима к 2040 г. в объеме 90 000 т/г, а оксидов тербия и диспрозия соответственно — 450 и 1 800 т/г. Не имея собственного исходного сырья для производства неодимовых магнитов, мы вынуждены в быстро растущих объемах импортировать его для реализации программ создания робототехники, беспилотной авиации и других специальных применений, что в условиях санкционного давления создает серьезные трудности. Вышесказанное определяет необходимость разработки и реализации развернутой концепции быстрого воссоздания независимой от внешних поставок полной цепи производств вплоть до конечной потребительской продукции [3]. Первым звеном в этой цепи является сырье, призванное удовлетворить прежде всего потребности производителей высококоэрцитивных магнитов типа NdFeB и SmCo. Требования при выборе такого сырья — запасы, достаточные для длительного потребления; высокое относительное содержание группы магнитных РЗЭ; сбалансированность по содержанию основных (Pr, Nd) и легирующих (Tb, Dy) компонентов; удобная локализация источника с точки зрения логистики и наличия инфраструктуры; апробированность технологии переработки; желательны отсутствие радиоактивности и минимальное количество отходов переработки, способствующие экономической эффективности производства. В сложившейся ситуации очень важны минимальные сроки реализации проекта.

С этих позиций отечественные источники минерального и техногенного редкоземельного сырья можно расставить в следующем приоритетном порядке: промежуточный продукт переработки хибинского апатита — *экстракционная фосфорная кислота — ЭФК (в перспективе кратко- и среднесрочной)*; *эвдиалит Ловозера (в долгосрочной перспективе)*; *колумбит Запихинского месторождения*; *растворы скважинного подземного выщелачивания урана (СПВ) «Далура»*. При этом очевидна необходимость сохранения, а лучше — наращивания, объемов переработки лопарита для обеспечения текущих потребностей различных отраслей промышленности, а также начала работ (сначала организационно-правовых) по рециклингу РЗМ из отходов постпотребительской стадии. Первая позиция в этом ряду проекта ЭФК оправдана не только высокой степенью его готовности к реализации [4; 5], но и нравственной составляющей, поскольку с ней извлеченные из недр редкие земли теряются уже безвозвратно.

По данным годовых отчетов компаний «ФосАгро» и СЗФК [6; 7], общее производство ими апатитового концентрата в 2024 г. составило 12 751 тыс. т, переработка в цикле производства удобрений — 10 063 тыс. т, оставшиеся 2 688 тыс. т стали предметом экспорта (рисунок).



Распределение редкоземельных оксидов в процессах переработки апатитового концентрата хибинских месторождений

Таким образом, в составе апатитового концентрата из недр в 2024 г. было извлечено и в дальнейшем списано с Государственного баланса запасов около 130 тыс. т РЗО, распределившихся по следующим группам: *безвозвратные потери* (экспорт, экстракционная фосфорная кислота и азотно-фосфорнокислый раствор) и *возвратные потери* (фосфогипс). В сравнении с 2021 г. [8] объем списания вырос на 10 тыс. т. Невязка баланса (<8 %) ~130 тыс. т РЗО в исходном концентрате и ~120 тыс. т в конечных продуктах представляется допустимой в рамках принятой нами качественной оценки потоков.

Важно отметить, что почти 40 % редких земель полученного апатитового концентрата (50 тыс. т) ежегодно теряются безвозвратно в виде скрытого экспорта с концентратом и рассеиваясь с удобрениями по полям. На протяжении многих лет, несмотря на положительную оценку разработанных процессов извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты [5], производители удобрений не проявляют интереса к их промышленному освоению. При этом только одно из предприятий отрасли («ФосАгро-Череповец»), внедрив у себя опробованную ими технологию, могло бы в течение года дать производителям магнитов 250 т/г Nd_2O_3 и 20 т/г Dy_2O_3 , которые в настоящее время вынужденно импортируются. Немногим лучше обстоят дела и с огромными залежами фосфогипса, обсуждаемый объем извлечения редких земель — 500 т/г. Вместо этого переработчики продвигают идею массового использования ФГ в качестве мелиоранта, что также приводит к их безвозвратным потерям.

Список источников

1. <https://news.metal.com/newscontent/103217121/Major-Rare-Earth-Projects-to-Be-Built-in-Brazil> [Электронный ресурс] (дата обращения: 25.03.2025).
2. Rare Earth Magnet Market Outlook to 2040. URL: <https://www.adamasintel.com/rare-earth-magnet-market-outlook-to-2040/>.
3. Нечаев А. В., Поляков Е. Г. О концепции развития отечественной сырьевой базы РЗМ // Минеральные ресурсы России. Экономика и менеджмент. 2025. № 2. С. 48–57.
4. Сибилев А. С., Шестков С. В., Нечаев А. В. и др. Процесс извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгро-Череповец» // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 4. С. 201–205.
5. Гурьев А. А. Устойчивое развитие рудно-сырьевой базы и обогащительных мощностей АО «Апатит» на основе лучших инженерных решений // Записки Горного института. 2017. Т. 228. С. 662–673.
6. <https://cdn.phosagro.ru/upload/iblock/27b/368jgggiatuugmihw40hy2ji2j6w3y5xf.pdf> [Электронный ресурс] (дата обращения: 15.05.2025).
7. <https://www.acron.ru/investors/for-analytics/analytis-info/> [Электронный ресурс] (дата обращения: 15.05.2025).
8. Нечаев А. В., Поляков Е. Г. Потенциал и реалии редкоземельного сырья Кольского полуострова // Труды КНЦ РАН. Химические технологии, науки о материалах, металлургия. 2023. № 1 (14). С. 64–68.

References

1. <https://news.metal.com/newscontent/103217121/Major-Rare-Earth-Projects-to-Be-Built-in-Brazil> (accessed 25.03.2025).
2. Rare Earth Magnet Market Outlook to 2040. Available at: <https://www.adamasintel.com/rare-earth-magnet-market-outlook-to-2040/>.
3. Nechaev A. V., Polyakov E. G. O kontseptsii razvitiya otechestvennoy syrovoy baza RZM [On the concept of development of the domestic raw material base of rare earth metals]. *Mineral Resources of Russia. Economics and Management*, 2025, no. 2, pp. 48–57. (In Russ.).
4. Sibilev A. S., Shestkov S. V., Nechaev A. V., et al. Protsess izvletcheniya RZE iz ekstraktionnoy fosfornoy kisloty na ОАО “FosAgro-Cherepovets” [Process of REE Extraction from Extraction Phosphoric Acid at PhosAgro-Cherepovets OJSC]. *Chemical Technology*, 2015, vol. 16, No 4, pp. 201–205. (In Russ.).
5. Guryev A. A. Ustoytchivoe razvitie rudno-syr’evoy bazy I obogatitel’nykh moshnostey AO “Apatit” na osnove lutchshikh inzhenernykh resheniy [Sustainable Development of the Ore and Raw Material Base and Processing Capacities of Apatit JSC on the Basis of the Best Engineering Solutions]. *Zapiski Gornogo insituta*, 2017, vol. 228, pp. 662–673. (In Russ.).
6. <https://cdn.phosagro.ru/upload/iblock/27b/368jgggiatuugmihw40hy2ji2j6w3y5xf.pdf> (accessed 15.05.2025).
7. <https://www.acron.ru/investors/for-analytics/analytis-info/> (accessed 15.05.2025).

8. Nechaev A. V., Polyakov E. G. Potentsial i realii redkozemel'nogo syr'ya Kol'skogo poluostrova [Potential and realities of rare earth raw materials of the Kola Peninsula]. *Proceedings of KSC RAS Chemical technologies, materials sciences, metallurgy*, 2023, no. 1 (14), pp. 64–68. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор;

Е. Г. Поляков — доктор химических наук, профессор, советник по науке.

Information about the authors

A. V. Nechaev — PhD. (Techn.), General Director;

E. G. Polyakov — Prof., DSc (Chem.), Sci. Advisor.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 11.08.2025.

The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 11.08.2025.

Научная статья
УДК 666.266.6.01
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.005

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ P_2O_5 и MeO/MeF_2

Мхитар Рафаелович Оганесян¹, Джулия Рафаеловна Еганян², Николай Владиславович Яценко³, Татевик Васаконна Григорян⁴, Ваган Петросович Тороян⁵, Елена Викторовна Кумкумаджян⁶, Карине Карленовна Галоян⁷, Лусине Альбертовна Гаспарян⁸, Гоарик Габриеловна Манукян⁹, Николай Бабкенович Князян¹⁰

^{1–10}Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Армении, Ереван, Армения

¹*h-mkhitar@mail.ru*

²*julia.yeganyan@gmail.com*

³*lashchenkonikolai@gmail.com*, <https://orcid.org/0009-0003-0951-9167>

⁴*tatev1984@mail.ru*

⁵*toroyan50@mail.ru*

⁶*yelena.kumkumajyan53@gmail.com*

⁷*kkgaloyan1954@mail.ru*

⁸*lagasparyan@list.ru*

⁹*gmanukyan@sci.am*, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

¹⁰*knigo51@mail.ru*, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Аннотация

Исследованы области стеклообразования двухкомпонентных и трехкомпонентных систем на основе оксидов P_2O_5 , Al_2O_3 , оксидов и фторидов двухвалентных металлов (MgO , MgF_2 , CaO , CaF_2) с различными ионными радиусами и силовыми полями. На основании проведенных исследований были разработаны прочные стекла на основе оксифторалюмофосфата с высокими показателями микротвердости (480–540 кг/мм²), перспективные в качестве костных имплантатов.

Ключевые слова:

прозрачные ситаллы, стеклообразование, фазовое разделение, ликвация, микротвердость, термическое расширение, эвтектические составы

Для цитирования:

Синтез и исследование биологически активных стекол на основе систем, содержащих P_2O_5 и MeO/MeF_2 / М. Р. Оганесян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 31–37. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.005.

Original article

SYNTHESIS AND STUDY OF BIOLOGICALLY ACTIVE GLASSES BASED ON SYSTEMS CONTAINING P_2O_5 AND MeO/MeF_2

Mkhitar R. Hovhannisyan¹, Julia R. Yeganyan², Nikolay V. Iashchenko³, Tatevik V. Grigoryan⁴, Vahan P. Toroyan⁵, Yelena V. Kumkumajyan⁶, Karine K. Galoyan⁷, Lusine A. Gasparyan⁸, Goharik G. Manukyan⁹, Nikolay B. Knyazyan¹⁰

^{1–10}M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia

¹*h-mkhitar@mail.ru*

²*julia.yeganyan@gmail.com*

³*lashchenkonikolai@gmail.com*, <https://orcid.org/0009-0003-0951-9167>

⁴*tatev1984@mail.ru*

⁵*toroyan50@mail.ru*

⁶*yelena.kumkumajyan53@gmail.com*

⁷*kkgaloyan1954@mail.ru*

⁸*lagasparyan@list.ru*

⁹*gmanukyan@sci.am*, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

¹⁰*knigo51@mail.ru*, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Abstract

The glass formation regions of two-component and three-component systems based on P_2O_5 , Al_2O_3 oxides, and divalent metal oxides and fluorides (MgO , MgF_2 , CaO , CaF_2) with different ionic radii and force fields were investigated. Based on the conducted research, durable glasses based on oxyfluoroaluminophosphate with high microhardness (480–540 kg/mm²) were developed, which are promising as bone implants.

Keywords:

transparent glass ceramics, glass formation, phase separation, liquation, microhardness, thermal expansion, eutectic compositions

For citation:

Synthesis and study of biologically active glasses based on systems containing P_2O_5 and MeF_2 / M. R. Hovhannisyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 31–37. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.005.

Введение

С развитием медицины развиваются технологии получения новых биологически активных материалов, применяемых в качестве имплантатов для замещения и лечения больных или поврежденных частей тела. В настоящее время современную медицину практически невозможно представить без использования искусственных имплантатов в качестве биоматериалов — заменителей костной ткани. В связи с омоложением заболеваний костей и старением людей, увеличиваются и объемы биологических материалов, необходимых для лечения. Спрос на них растет, и среди них — биостекла с новыми свойствами, используемые для восстановления костной ткани и зубов, а также в качестве имплантатов. Поэтому получение биоматериалов с новым составом и улучшенными свойствами является чрезвычайно актуальной задачей. Перспективными в этом плане являются стекла бесщелочных алюмофосфатных систем с широким пределом изменения температуры стеклования и физико-химических свойств. Применение оксифторидов двухвалентных металлов с небольшим количеством фтора дает возможность регулирования составов и свойств стекол и повышения их технологичности [1–7].

Целью работы является исследование процессов стеклообразования в новых фторсодержащих фосфатных системах, синтез относительно легкоплавких стекол и стеклокристаллов на основе P_2O_5 - Al_2O_3 -0,8MeO/0,2MeF₂ (Me = Mg, Ca) с необходимыми свойствами.

Результаты

Исследованы области стеклообразования двухкомпонентных и трехкомпонентных систем на основе оксидов P_2O_5 , Al_2O_3 , оксидов и фторидов двухвалентных металлов (MgO , MgF_2 , CaO , CaF_2) с различными ионными радиусами и силовыми полями. Стекла синтезировали в открытых корундовых тиглях при 1 100–1 450 °С из предварительно спеченных шихт на основе P_2O_5 , Al_2O_3 и оксифторидов магния и кальция (с целью уменьшения потерь фтора) в течение 1 ч. Расплав отливали на холодную плиту и стальные формы, нагретые до температур стеклования образцов. Вследствие высокой летучести P_2O_5 стеклообразование систем изучалось при содержании $P_2O_5 \leq 80$ мол. %. Диаграммы плавкости, кристаллизация стекол двух- и трехкомпонентных систем в области стеклообразования исследованы методами ДТА, ДСК и РФА анализов.

На рисунке 1 представлены области стеклообразования псевдотройных систем P_2O_5 - Al_2O_3 -0,8MgO/0,2MgF₂ и P_2O_5 - Al_2O_3 -0,8CaO/0,2CaF₂, образующиеся соединения и поля кристаллизации. Из рис. 1 видно, что стекла, устойчивые к кристаллизации, образуют те составы многокомпонентных систем, которые расположены в низкотемпературной области диаграммы состояния системы. Бинарные фосфатные системы характеризуются легкоплавкостью, низкой температурой ликвидуса и образуют относительно широкие интервалы стеклообразования. Стеклообразования в псевдотройных системах непрерывны и граничат с обеими бинарными системами, ограниченными кристаллизацией расплавов. Бинарные системы P_2O_5 -0,8MgO/0,2MgF₂ и P_2O_5 -0,8CaO/0,2CaF₂ отличаются широкими областями стеклообразования, которое прекращается из-за резкого повышения температуры ликвидуса систем.

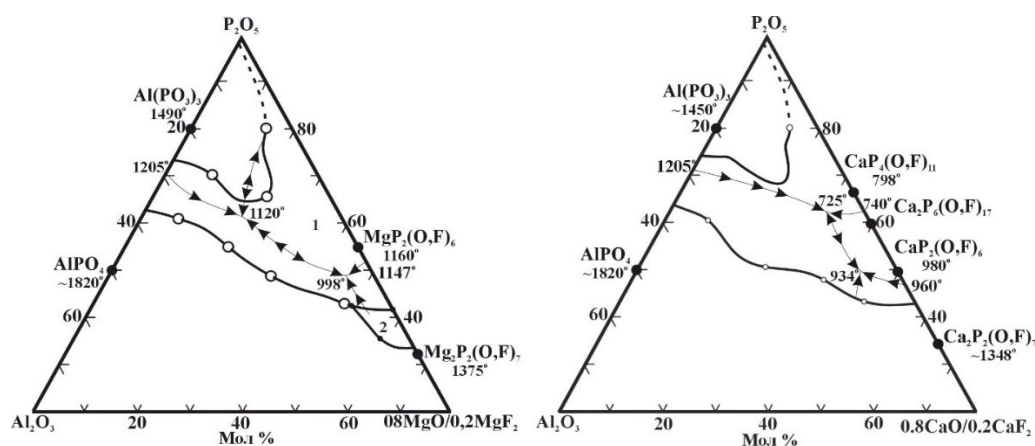


Рис. 1. Диаграммы области стеклообразования и плавкости систем $P_2O_5-Al_2O_3-0,8MgO/0,2MgF_2$ и $P_2O_5-Al_2O_3-0,8CaO/0,2CaF_2$:
1 — прозрачные стекла; 2 — глушеные стекла

Оксид фосфора P_2O_5 , являющийся основным стеклообразующим оксидом в системах, характеризуется низкой температурой плавления $600^\circ C$, что способствует расширению областей прозрачных стекол. В системе $P_2O_5-0,8MgO/0,2MgF_2$ в области образования стекол расположены поля первичной кристаллизации соединений $MgP_2(O, F)_6$ и $Mg_2P_2(O, F)_7$, плавящиеся конгруэнтно при 1160 и $1375^\circ C$ соответственно. В области нижней границы стеклования образуются глушеные стекла, что, вероятно, связано с выделением нанокристаллических частиц при охлаждении высокотемпературного расплава. Соединение $Mg_2P_2(O, F)_7$ расположено за пределом границы стеклования, что объясняется резким увеличением температуры ликвидуса системы и повышением склонности расплава к кристаллизации.

В области стеклообразования в бинарной фторсодержащей системе выявлена эвтектика при 44 мол. % $0,8MgO/0,2MgF_2$ ($\sim 1147^\circ C$), далее происходит резкий подъем температуры до плавления пиррофосфата магния.

В тройной $P_2O_5-Al_2O_3-0,8MgO/0,2MgF_2$ системе образуются две тройные эвтектики: в низкотемпературной области системы с температурой плавления $995^\circ C$ и в высокотемпературной области (содержание $Al_2O_3 \sim 20$ мол. %) $1122^\circ C$. В исследованной области системы образование тройных соединений не выявлено. В высокоалюминатной части системы наблюдается расширение области стеклообразования по сравнению с оксидной системой. В системе $P_2O_5-0,8CaO/0,2CaF_2$ стеклообразование заканчивается в поле кристаллизации соединения $Ca_2P_2(O, F)_7$ и глушеных стекол на границе стеклообразования не образуются. В области образования стекол расположены поля кристаллизации соединений $CaP_4(O, F)_{11}$ и $CaP_2(O, F)_6$, плавящихся конгруэнтно при 798 и $980^\circ C$, а также инконгруэнтно плавящегося при $780^\circ C$ соединения $Ca_2P_6(O, F)_{17}$. В системе $P_2O_5-Al_2O_3-0,8MgO/0,2MgF_2$ образуются две тройные эвтектики, расположенные в низкотемпературной области системы с температурами плавления 725 и $934^\circ C$. В обеих системах устойчивые к кристаллизации стёкла образуются при постоянном содержании $P_2O_5 = 50$ мол. %.

Согласно [8–10], в бинарной системе $P_2O_5-Al_2O_3$ образуются два соединения — $Al(PO_3)_3$ и $AlPO_4$, которые отличаются высокими температурами плавления (1490 и $1820^\circ C$) и узкой областью стеклообразования (от 61 до 74 мол. % P_2O_5), несмотря на существование в указанной области эвтектического состава с относительно низкой температурой плавления. Следовательно, без введения в бинарную систему $P_2O_5-Al_2O_3$ легкоплавких компонентов получение стекол прикладного значения технологически сложно осуществимо. При сравнении областей стеклообразования двух систем можно отметить расширение границ стеклообразования кальцийсодержащей системы в области высокого содержания Al_2O_3 . Следовательно, влияние двухвалентных элементов с различными ионными радиусами ($Ca^{+2} — 1,04 \text{ \AA}$; $Mg^{+2} — 0,74 \text{ \AA}$) на стеклообразование разное: чем больше ионный радиус катиона модификатора и ниже напряженность поля, тем больше снижается температура ликвидуса

и шире область стеклообразования системы. При расширении стеклообразования большое значение имеет также влияние оксифторидов кальция на высокотемпературную вязкость расплавов, которая уменьшается с возрастанием радиуса катиона. Способ представления составов кристаллических соединений на диаграммах систем обоснован тем, что при высокотемпературном плавлении или твердофазном синтезе часть вводимого фтора улетучивается и образуются соединения со смешанными анионами. Смешанные анионы $(O, F)_n$ показывают, что в соединениях определенные позиции могут занимать ионы кислорода или фтора [11]. Выявлено, что образование таких смешанных анионов в фосфор- и алюминийсодержащих стеклах предпочтительнее образуются в случае более слабых льюисовских кислот — ионов щелочноземельных металлов и при высоких концентрациях фтора [12; 13]. Наиболее перспективными для получения устойчивых к кристаллизации стекол являются стекла, составы которых близки к эвтектическим составам, присутствующим на диаграммах состояния псевдотройных систем, и легкоплавкие устойчивые стекла могут быть синтезированы даже при высоких концентрациях фтора [14; 15].

В конденсированных системах значения плотности и молярного объема веществ зависят от концентрации составляющих их частей и в пределах одной системы являются преимущественно аддитивными величинами, зависящими от числа компонентов. Плотность стекол может быть измерена с большой точностью, поэтому изменение плотности и молярного объема вещества в зависимости от состава, а также характер изменения компонентов позволяют судить о структурных изменениях, происходящих в стекле [15].

На рисунке 2 представлены зависимости плотности и молярного объема бинарных систем P_2O_5 -0,8MgO/0,2MgF₂ и P_2O_5 -0,8CaO/0,2CaF₂ от состава. Обе оксифторидные системы характеризуются тем, что замена P_2O_5 эквимольными количествами 0,8MgO/0,2MgF₂ и 0,8CaO/0,2CaF₂ приводит к монотонному росту значений плотности стекол во всем интервале стеклования: от 2,463 до 2,581 г/см³ для системы P_2O_5 -0,8MgO/0,2 MgF₂ и от 2,492 до 2,617 г/см³ для системы P_2O_5 -0,8CaO/0,2 CaF₂. Разница молярных масс P_2O_5 (142,0 г/моль) и оксифторидов: 0,8MgO/0,2 MgF₂ (39,56 г/моль), 0,8CaO/0,2 CaF₂ (60,5 г/моль) велика, следовательно, увеличение плотности стекол объясняется структурными изменениями в пространственной сетке стекол, связанными с деполимеризацией метафосфатных цепей с образованием пирофосфатных и монофторфосфатных групп и их плотной упаковки. Монотонное уменьшение молярного объема стекол обусловлено оптимальным распределением структурных групп $[P_2(O, F)_7]^{4-}$ и $[Me(O, F)_4]^{2-}$ в пространственной сетке стекол. Не исключено, что в пространственной сетке стекол могут образовываться и кольца $[P_4(O, F)_{12}]^{4-}$. Влияние оксифторидов на плотность стекол представляет особый интерес, так как во всем интервале введения наблюдается монотонное увеличение плотности. Известно, что оптимальное распределение катионов в полостях пространственной решетки стекла приводит к увеличению плотности стекол, причем чем больше ионный радиус и масса катиона, тем значительнее изменения молярного объема и плотности.

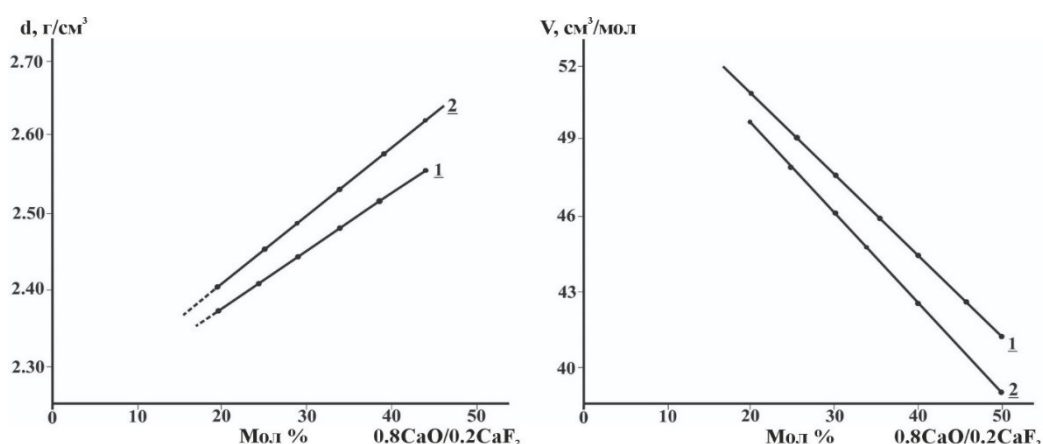


Рис. 2. Зависимость плотности (d) и молярного объема (V) стекол бинарной системы от состава:
1 — P_2O_5 -0,8 MgO/0,2 MgF₂; 2 — P_2O_5 -0,8 CaO/0,2 CaF₂

Как видно из приведенных зависимостей, кальциевые стёкла отличаются высокой плотностью и малым молярным объемом. Указанные структурные изменения также резко увеличивают значения микротвердости стекол: в изученной области систем $P_2O_5-Al_2O_3-0,8MeO/0,2MeF_2$ с постоянным содержанием $P_2O_5 = 60$ мол. % значения микротвердости стёкол варьируют в диапазоне 480–540 кг/мм², что является высоким показателем для фторфосфатных стекол [16]. При этом можно констатировать, что в интервале концентраций как оксифторидов кальция, так и магния (до 50 мол. %) увеличение плотности стекол в кальциевой системе составило 0,221–0,224 г/см³, а в случае магниевой существенно меньше и составляет ~0,150 г/см³.

Таким образом, для исследованных систем можно утверждать, что особенности изменения плотности и молярного объема стекол при введении оксифторидов определяются не только числом компонентов и их молярной массой, но и существенными структурными изменениями.

На рисунке 3 представлена зависимость значений ТКЛР стекол исследуемых систем от состава. Стекла характеризуются широким диапазоном изменения ТКЛР и температуры стеклования ($\alpha = 50-122 \cdot 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_g = 330-720 \text{ } ^\circ\text{C}$). Из кривых видно, что влияние оксифторидов обоих эвтектических составов в бинарных системах аналогично, и в целом значения ТКЛР стекол псевдобинарных систем монотонно уменьшаются с ростом концентрации оксифторидов. При больших количествах вводимых компонентов несимбатный ход изменения кривых, по-видимому, обусловлен неоднозначным вкладом катионов-модификаторов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) в построении структурной сетки стекла. Оксифторидные группы ($[Me(O,F)_4]^{2-}$, $[Al(O,F)_4]^-$) совместно с фосфатными группами ($[P_4(O,F)_7]^{4-}$, $[P_2(O,F)_7]^{4-}$ и др.) могут образовать более плотную упаковку и прочные связи в пространственной решетке стекла и, следовательно, внести существенный вклад в значения термического расширения стекол. Чем сильнее связаны структурные группы стекла, тем ниже их подвижность и перемещение при термическом воздействии [17]. Монотонное изменение ТКЛР при введении оксифторидов и изменение этой зависимости от состава дают основание утверждать, что катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и Al^{3+} выполняют структурообразующую роль, что объясняет сравнительно широкие пределы значения коэффициента расширения стекол ($50 - 95 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), и высокими температурами стеклования ($680-720 \text{ } ^\circ\text{C}$) отличаются высокоалюминатные стекла.

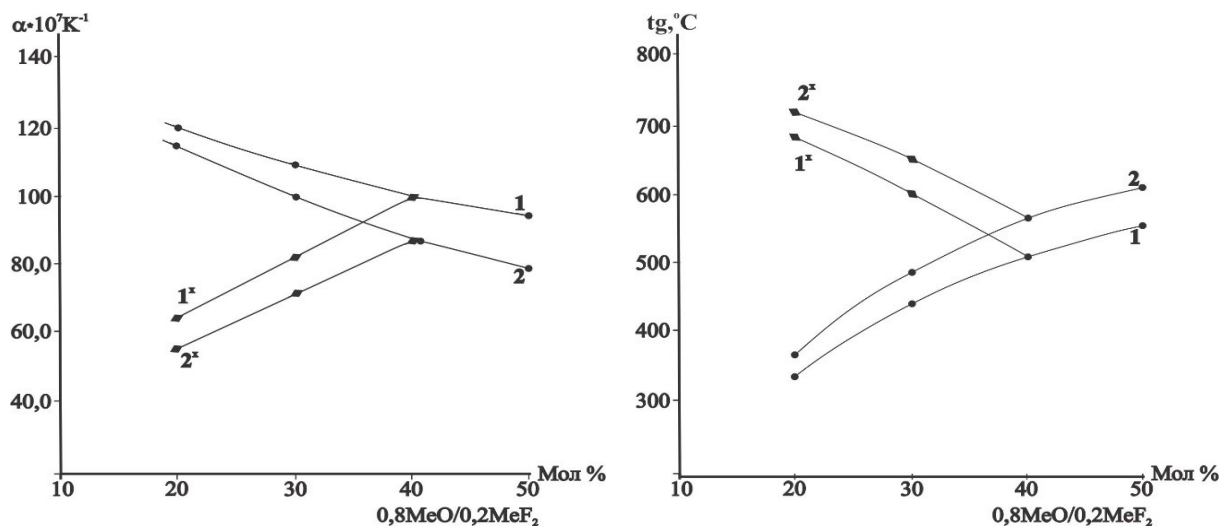


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол от состава:
1 — $P_2O_5-0,8 CaO/0,2 CaF_2$; 2 — $P_2O_5-0,8MgO/0,2 MgF_2$; 1', 2' — $P_2O_5-Al_2O_3-0,8MeO/0,2MeF_2$ ($P_2O_5 = 60$ мол. %)

Выводы

На основании проведенных исследований были разработаны прочные стекла на основе магни- и кальцийсодержащих оксифторалюмофосфатных систем с высокими показателями микротвердости (480–540 кг/мм²), перспективные в качестве костных имплантатов.

Список источников

1. Fernandes H. R., Tulyaganov D. U., Ferreira J. M. F. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass // *Journal of materials science*. 2013. V. 48. P. 765–773.
2. Bhadeshia H. K. Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis // *J. Material Science and Metallurgy*. 2002. P. 170–172.
3. Jones J. R., Brauer D. S., Hupa L., Greenspan D. C. Bioglass and Bioactive Glasses and Their Impact on Healthcare // *Journal of Applied Glass Science*. 2016. V. 7. P. 423–434.
4. Шульц М. М., Мазурин О. В. Современное представление о строении стекол и их свойства. Л.: Наука, 1988. 198 с.
5. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойство стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Л.: Наука, 1980. Т. 4, ч. 1. 443 с.
6. Князян Н. Б. Неорганические оксифторидные стекла // *Хим. ж. Армении*. 2017. Т. 70, № 3–4. С. 40–67.
7. Surmenev R. A., Surmeneva M. A., Ivanova A. A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis — A review // *Acta Biomaterialia*. 2014. V. 10. P. 557–559.
8. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: Иностранная литература, 1962. 687с.
9. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: АН Венгрии, 1969. 504 с.
10. Bischof J., Pincus A. G., Smith C. S., Jr. Warren B. E. X-ray study of lime-phosphate and lime-borate // *J. Amer. Cer.* 1941. V. 24, № 4. P. 116–119.
11. Rabiee S. M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: a review // *Ceramics International*. 2015. V. 41, № 6. P. 7241–7251.
12. Князян Н. Б. Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики // *Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра*. 2018. № 9, ч. 1. С. 48–53.
13. Вересов А. Г., Путляев В. И. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 63. С. 52–64.
14. Гусева Е. В., Та А. Т., Буй С. В., Фесик Е. В. Биоактивные стеклообразные системы вида SiO_2 - CaO - P_2O_5 , допированные соединениями цинка(II) и марганца(II): эффективный синтез и свойства // *Химическая безопасность*. 2023. 7. (1). С. 38.
15. Портнова Н. Л., Завертяева Т. И., Соклаков А. И. // *Химия и технология конденсированных фосфатов*. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1970. С. 64–68.
16. Оганесян М. Р., Князян Н. Б. Синтез стеклокристаллических материалов в системе CaO - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 с высокими значениями микротвердости // *Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии*. 2019. № 1. С. 42–49.
17. Оганесян М. Р., Оганесян Р. М., Князян Н. Б. Разработка стоматологического материала на основе фосфорсодержащей алюмосиликатной системы // *Вестник НПУ Армении. Серия: Химические и природоохранные технологии*. 2017. № 2. С. 9–17.

References

1. Fernandes H. R., Tulyaganov D. U., Ferreira J. M. F. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass. *Journal of materials science*, 2013, vol. 48, pp. 765–773.
2. Bhadeshia H. K. Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis. *J. Material Science and Metallurgy*, 2002, pp. 170–172.
3. Jones J. R., Brauer D. S., Hupa L., Greenspan D. C. Bioglass and Bioactive Glasses and Their Impact on Healthcare. *Journal of Applied Glass Science*, 2016, vol. 7, pp. 423–434.
4. Shul'ts M. M., Mazurin O. V. *Sovremennoe predstavlenie o stroenii stekol i ikh svoystva* [Modern Understanding of the Structure and Properties of Glasses]. Leningrad, Nauka, 1988, 198 p. (In Russ.).
5. Mazurin O. V., Strel'tsina M. V., Shvaiko-Shvaikovskaya T. P. *Svoystva stekol i stekloobrazuyushchikh rasplavov* [Properties of Glasses and Glass-Forming Melts]. Leningrad, Nauka, 1980., vol. 4, part 1, 443 p. (In Russ.).
6. Knyazyan N. B. Neorganicheskie oksifloridnye stekla [Inorganic Oxyfluoride Glasses]. *Khimicheskii zhurnal Armenii*, 2017, vol. 70, pp. 40–67. (In Russ.).
7. Surmenev R. A., Surmeneva M. A., Ivanova A. A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis — A review. *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, pp. 557–559.
8. Van Vezér. *Fosfor i ego soedineniya* [Phosphorus and Its Compounds]. Moscow, Inostrannaya literatura, 1962, 687 p. (In Russ.).

9. Narai-Sabo. *Neorganicheskaya kristallokhimiya* [Inorganic Crystal Chemistry]. Budapest, Akademiya nauk Vengrii, 1969, 504 p.
10. Biscoe J., Pincus A. G., Smith C. S., Jr., Warren B. E. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1941, Vol. 24, No. 4, pp. 116–119.
11. Rabiee S. M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: a review. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, no. 6, pp. 7241–7251.
12. Knyazyan N. B. Vliyaniye predkristallizatsionnogo fazovogo razdeleniya alyumosilikatnykh stekol na svoystva prozrachnoy steklokeramiki [Influence of pre-crystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics]. *Khimiya i materialovedeniye: Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra*, 2018, part 2, pp. 48–53. (In Russ.).
13. Veresov A. G., Putlyaev V. I. Khimiya neorganicheskikh biomaterialov na osnove fosfatov kal'tsiya [Chemistry of Inorganic Biomaterials Based on Calcium Phosphates]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2004, vol. 63, pp. 52–64 = Veresov A. G., Putlyaev V. I. Chemistry of Inorganic Biomaterials Based on Calcium Phosphates. *Russian Chemical Journal*, 2004, Vol. 63, No. 4, pp. 52–64. (In Russ.).
14. Guseva E. V., Ta A. T., Bui S. V., Fesik E. V. Bioaktivnye stekloobraznye sistemy vida $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, dopirovannye soedineniyami tsinka(II) i margantsa(II): effektivnyy sintez i svoystva [Bioactive Glassy Systems of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ Type Doped with Zn(II) and Mn(II): Efficient Synthesis and Properties. *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical Safety Science], 2023, Vol. 7, pp. 24–38. (In Russ.).
15. Portnova N. L., Zavertyaeva T. L., Soklakov A. I. Khimia i tekhnologiya kondensirovannykh fosfatov [Chemistry and Technology of Condensed Phosphates]. Alma-Ata, Nauka KazSSR, 1970, pp. 64–68.
16. Oganessian M. R., Knyazyan N. B. Sintez steklokristallicheskikh materialov v sisteme $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ s vysokimi znacheniyami mikrotverdosti [Synthesis of glass-crystalline materials in the $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system with high microhardness values]. *Vestnik NPUA. Khimicheskie i prirodookhrannye tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 42–49.
17. Oganessian M. R., Oganessian R. M., Knyazyan N. B. Razrabotka stomatologicheskogo sitalla na osnove fosforosoderzhashchej alyumosilikatnoj sistemy [Development of dental glass-ceramic based on a phosphorus-containing aluminosilicate system]. *Vestnik NPU Armenii. Seriya: Khimicheskie i prirodookhrannye tekhnologii*, 2017, no. 2, pp. 9–17.

Информация об авторах

М. Р. Оганесян — соискатель;
Дж. Р. Еганян — соискатель;
Н. В. Яценко — аспирант;
Т. В. Григорян — старший научный сотрудник;
В. П. Тороян — научный сотрудник;
Е. В. Кумкумаджян — старший научный сотрудник;
К. К. Галоян — научный сотрудник;
Л. А. Гаспарян — старший научный сотрудник;
Г. Г. Манукян — ученый секретарь;
Н. Б. Князян — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

M. R. Hovhannisyan — Doctoral Candidate;
J. R. Yeganyan — Doctoral Candidate;
N. V. Iashchenko — Postgraduate Student;
T. V. Grigoryan — Senior Researcher;
V. P. Toroyan — Researcher;
E. V. Kumkumajian — Senior Researcher;
K. K. Galoyan — Researcher;
L. A. Gasparian — Senior Researcher;
G. G. Manukyan — Academic Secretary;
N. B. Knyazyan — DSc (Engineering), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 12.09.2025; одобрена после рецензирования 26.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 12.09.2025; approved after reviewing 26.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.006

САМОСВЕТАЮЩИЕСЯ ШИРОКОЗОННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ РАДИОНУКЛИДАМИ

**Мария Владимировна Заморянская¹, Борис Евгеньевич Бураков²,
Екатерина Владимировна Дементьева³, Ксения Николаевна Орехова⁴,
Григорий Андреевич Гусев⁵, Влад Андреевич Кравец⁶, Александр Никитович Трофимов⁷**

^{1–7}Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,

Санкт-Петербург, Россия

¹zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

Аннотация

Приведены результаты синтеза и исследования кристаллических материалов на основе широкозонных сложных оксидов и алмазов, активированных радионуклидами. Представлены результаты исследования полученных материалов, изучены спектры их самосвечения, рассмотрены возможности их использования в науке и технике.

Ключевые слова:

ионы редкоземельных элементов, радионуклиды, люминесценция, сцинтилляторы, широкозонные оксидные материалы, алмазы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания ФТИ им. А. Ф. Иоффе № FFUG-2024-0024.

Финансирование:

государственное задание по теме FFUG-2024-0024.

Для цитирования:

Самосветящиеся широкозонные кристаллические материалы, активированные радионуклидами / М. В. Заморянская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 38–42. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.006.

Original article

SELF-GLOWING WIDE-BAND CRYSTALLINE MATERIALS ACTIVATED BY RADIONUCLIDES

**Maria V. Zamoryanskaya¹, Boris E. Burakov², Ekaterina V. Dementeva³, Ksenia N. Orekhova⁴,
Grigory A. Gusev⁵, Vlad A. Kravets⁶, Alexander N. Trofimov⁷**

^{1–7}Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

¹zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

Abstract

The results of the synthesis and study of crystalline materials based on wide-band complex oxides and diamonds activated by radionuclides are presented. The results of the study of the obtained materials are presented, their self-luminescence spectra are studied, and the possibilities of their use in science and technology are considered.

Keywords:

rare earth ions, radionuclides, luminescence, scintillators, wide band gap oxide materials, diamonds

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Ioffe Institute № FFUG-2024-0024.

Funding:

State task on the topic of research No FFUG-2024-0024.

For citation:

Self-glowing wide-band crystalline materials activated by radionuclides / M. V. Zamoryanskaya [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 38–42. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.006.

Введение

Развитие ядерной промышленности сопровождается накоплением значительных объемов радиоактивных материалов, представляющих долговременную экологическую опасность. Проблема безопасного обращения с данными материалами и их окончательная изоляция (захоронение) не решена ни в одной стране мира. В значительной степени это обусловлено чрезвычайно высокой стоимостью глубинного подземного захоронения. Альтернативой захоронения радиоактивных отходов является извлечение актиноидов из отходов и их безопасное длительное использование. Эта же проблема касается радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .

Наиболее перспективным направлением является введение радионуклидов в качестве структурной примеси в химически, механически и радиационно стойкие кристаллические матрицы. Одним из вариантов применения кристаллических матриц, содержащих радионуклиды в виде структурной примеси, является создание автономных источников оптического излучения. Если кристаллические матрицы обладают высокими сцинтилляционными свойствами, то энергия радиоактивного распада будет стимулировать оптическое излучение сцинтиллятора, он станет самосветящимся в течение всего времени спонтанного распада радионуклида. Такой источник оптического излучения не требует специальной утилизации и будет удерживать радионуклид миллионы лет. При этом такие материалы будут источниками оптического излучения в течение двух — двух с половиной периодов полураспада актиноида (для Pu-238 это пара сотен лет, а для Am-241 — тысяча лет, C-14 — 10 000 лет). Это направление исследования представляется перспективным для практического использования. Оптическое излучение самосветящейся матрицы можно преобразовать в электрический ток с помощью фотопреобразователя. В этом случае источники оптического излучения могут быть основой для ядерной батарейки — маломощного источника тока. Также такие материалы могут найти применение в сенсорах, состоящих из источника излучения — приемника для идентификации содержания различных газов в атмосфере. Перспективным представляется использование таких источников оптического излучения в робототехнике в качестве элемента оптоэлектронной пары.

Результаты

Наиболее привлекательными радионуклидами для разработки самосветящихся материалов являются альфа- и бета-излучатели. Это связано с тем, что альфа- и бета-частицы имеют небольшие длины пробега в твердом теле, и при торможении почти вся энергия частиц (энергия, связанная с радиораспадом) остается в твердом теле и может быть преобразована в электромагнитное излучение оптического диапазона. В связи с этим радионуклиды из тяжелой фракции радиоактивных отходов, такие как Pu-238 и Am-241 , которые являются альфа-излучателями, являются перспективными элементами для разработки самосветящихся материалов. Энергия альфа-частиц, образующихся в результате радиоактивного распада этих элементов, составляет 5,6–6 МэВ. Длина пробега таких частиц в твердом теле не превышает 15–30 мкм. При распаде радионуклида C-14 образуются бета-частицы с энергией 156 кэВ. Их длина пробега в твердом теле не превышает 50–80 мкм.

Следующим важным вопросом является выбор матрицы, в которой энергия радиораспада преобразуется в оптическое излучение. Эти матрицы должны характеризоваться следующими свойствами: высокая химическая, механическая и радиационная стойкость; эффективное преобразование энергии радиораспада в оптическое излучение (хорошие сцинтилляционные свойства); высокая растворимость радионуклидов в матрице с образованием твердых растворов.

В связи с этим для создания самосветящихся материалов, активированных Pu-238 и Am-241 , наиболее оптимальными являются сложные оксиды, такие как ZrO_2 , ZrSiO_4 , YPO_4 и др. Для радиоизотопа C-14 таким материалом является искусственный алмаз.

В связи с тем что все перечисленные материалы имеют ширину запрещенной зоны от 4,5 эВ и больше, их спектры излучения связаны с внутрицентровыми переходами, а цвет люминесценции определяется электронной структурой этих центров. Для оксидных материалов такими центрами

могут быть ионы переходных металлов, например редкоземельных элементов (Eu^{3+} , Tb^{3+} и др.). Также такими центрами люминесценции могут являться собственные дефекты, например вакансии кислорода в силикате циркона (ZrSiO_4).

Природные и синтетические алмазы могут содержать множество дефектно-примесных центров, активных в люминесценции. В алмазах всех типов при возбуждении квантами с энергией более 5,5 эВ наблюдается широкая бесструктурная «полоса А» в области 2,3–3,2 эВ. В настоящее время признана ее рекомбинационная природа (рекомбинация электронов и дырок на парах донор-акцептор (DA)). В предлагаемой модели центра люминесценции предполагается, что донором является димер азота, а акцептором — бор, замещающий атом углерода.

Были разработаны методы синтеза таких кристаллов и получена серия кристаллов, светящихся в различных оптических диапазонах. Оксидные кристаллы были выращены в лабораторных условиях методом флюса (метод раствора в расплаве) [1; 2]. Искусственный алмаз, обогащенный С-14, был получен методом НРНТ [3].

На рисунках 1 и 2 представлены фотографии полученных кристаллов, активированных радионуклидами.

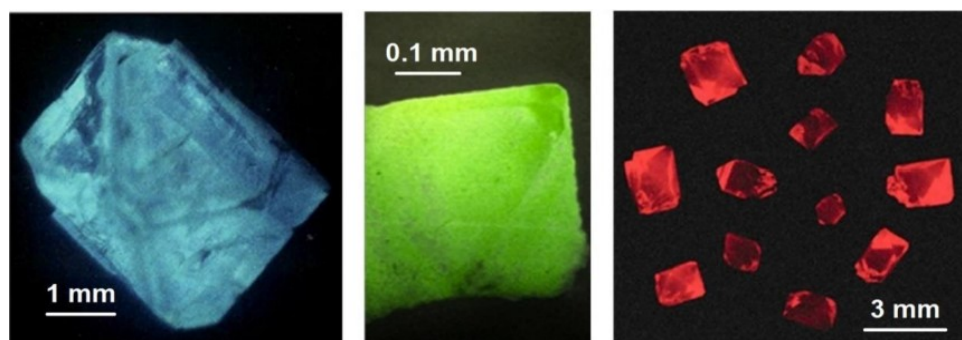


Рис. 1. Фотографии самосвечения оксидных кристаллов, активированных Pu-238 , голубой — $\text{ZrSiO}_4:\text{In}$; зеленый — $\text{ZrSiO}_4:\text{Tb}^{3+}$; красный — $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

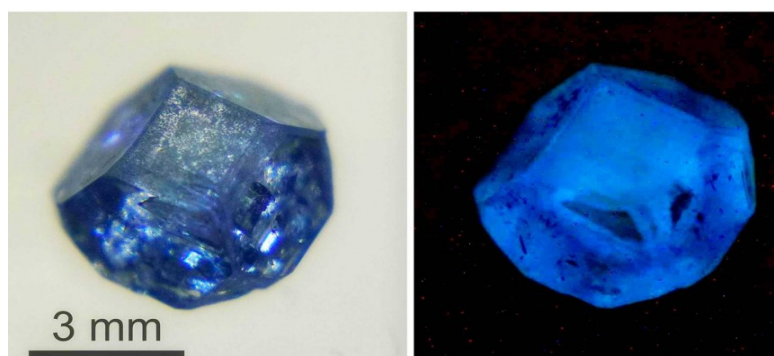


Рис. 2. Фотографии искусственного алмаза, обогащенного С-14, в отраженном свете и самосвечение в темноте

Для всех полученных материалов были исследованы состав, структурные свойства, катодолюминесценция. Спектры самосвечения (рис. 3, 4) были получены на специально разработанном оптическом стенде, и получены сравнительные оценки выхода самосвечения для этих материалов по оригинальной методике с учетом спектральной функции оптического стенда и фотоприемника излучения [4].

Для наиболее интенсивно светящихся материалов был измерен электрический сигнал, возникающий на фотоэлектрическом преобразователе, что подтвердило возможность разработки ядерной батарейки на основе самосветящихся кристаллов.

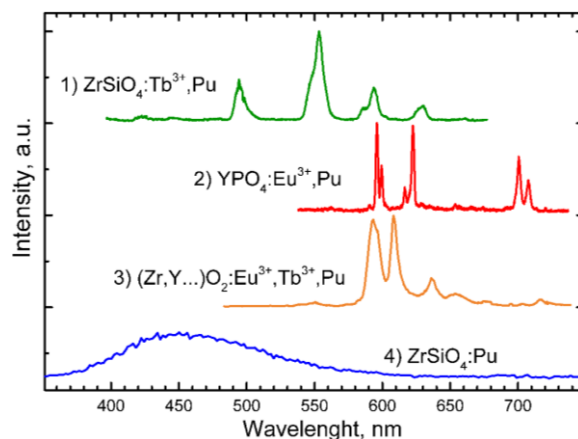


Рис. 3. Спектры самосвечения оксидных кристаллов, активированных Pu–238:
1 — $\text{ZrSiO}_4\text{:Tb}^{3+}$; 2 — $\text{YPO}_4\text{:Eu}^{3+}$; 3 — $(\text{Zr,Y})\text{O}_2\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; 4 — ZrSiO_4

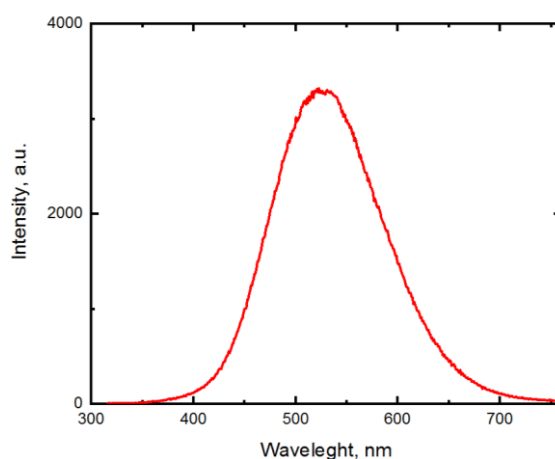


Рис. 4. Спектр самосвечения алмаза, обогащенного C–14

Выводы

Исследования показали принципиальную возможность разработки и получения самосветящихся кристаллов, активированных радионуклидами, источниками альфа- и бета-излучения. Исследованы спектральные характеристики самосвечения, продемонстрирована возможность получения электрического сигнала. В дальнейшем предполагается поиск возможностей для увеличения выхода оптического излучения за счет поиска оптимальных центров люминесценции и уменьшения вероятности безызлучательных переходов за счет уменьшения возможных собственных дефектов в кристаллах.

Список источников

1. Burakov B. E., Domracheva Ya. V., Zamoryanskaya M. V., Petrova M. A., Garbuzov V. M., Kitsay A. A., Zirlin V. A. Development and synthesis of durable self-glowing crystals doped with plutonium. // J. Nucl. Mater. 2009. 385 (1). P. 134–136.

2. Zamoryanskaya M. V., Dementeva E. V., Kravets V. A., Trofimov A. N., Gusev G. A., Ipatova I., Burakov B. E. Self-glowing crystals — radioactive decay energy converters into optical emission // *Mater. Res. Bull.* 2021. 142. 111431.
3. Bocharov S. N., Burakov B. E., Isakov A. I., Orekhova K. N., Dementeva E. V., Zamoryanskaya M. V., Dementev P. A., Ber B. Y., Kasantsev D. Yu., Tokarev M. V., Petrov Yu. Yu. Self-glowing single crystal diamond activated with carbon-14: First synthesis and characterization. *Diam. // Relat. Mat.* 2024. Vol. 141, Art No: #110650.
4. Мягких М. К., Дементьев П. А., Дементьева Е. В., Шерстнев Е. В., Заморянская М. В. Разработка методики количественного сравнения оптической мощности самосветящихся кристаллов // *Письма ЖТФ.* 2024. Т. 50, 7. С. 12–16.

References

1. Burakov B. E., Domracheva Ya. V., Zamoryanskaya M. V., Petrova M. A., Garbuzov V. M., Kitsay A. A., Zirlin V. A. Development and synthesis of durable self-glowing crystals doped with plutonium. *J. Nucl. Mater.*, 2009, 385 (1), pp. 134–136.
2. Zamoryanskaya M. V., Dementeva E. V., Kravets V. A., Trofimov A. N., Gusev G. A., Ipatova I., Burakov B. E. Self-glowing crystals — radioactive decay energy converters into optical emission. *Mater. Res. Bull.*, 2021, 142, 111431.
3. Bocharov S. N., Burakov B. E., Isakov A. I., Orekhova K. N., Dementeva E. V., Zamoryanskaya M. V., Dementev P. A., Ber B. Y., Kasantsev D. Yu., Tokarev M. V., Petrov Yu. Yu. Self-glowing single crystal diamond activated with carbon-14: First synthesis and characterization. *Diam. Relat. Mat.*, 2024, vol. 141, Art No: #110650.
4. Myagkikh M. K., Dementyev P. A., Dementyeva E. V., Sherstnev E. V., Zamoryanskaya M. V. Development of a method for quantitative comparison of the optical power of self-luminous crystals. *Letters to the Journal of Technical Physics*, 2024, vol. 50, 7, pp. 12–16. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Заморянская — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией;

Б. Е. Бураков — доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник;

Е. В. Дементьева — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

К. Н. Орехова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

Г. А. Гусев — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

В. А. Кравец — младший научный сотрудник;

А. Н. Трофимов — научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Zamoryanskaya — DSc (Physics);

B. E. Burakov — DSc (Geology);

E. V. Dementeva — PhD (Physics);

K. N. Orekhova — PhD (Physics);

G. A. Gusev — PhD (Physics);

V. A. Kravets — Research Assistant;

A. N. Trofimov — Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 09.07.2025; принята к публикации 23.07.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 09.07.2025; accepted for publication 23.07.2025.

Научная статья
УДК 666.3-122
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА АЛМАЗ — КАРБИД КРЕМНИЯ

Владимир Ярославович Шевченко, Сергей Николаевич Перевислов¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

¹perevislov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Аннотация

Исследована технология композиционных материалов системы углерод (алмаз) — карбид кремния, полученных методом реакционно-диффузионного спекания (реакция Тьюринга). Изучены механизмы пропитки кремнием и уплотнения композитов на основе алмазных частиц. Исследован процесс графитизации алмазных частиц при реакционном спекании. Впервые показано влияние особенностей реакционно-диффузионного механизма Тьюринга на спекание материалов алмаз — SiC и формирование микроструктуры, состоящей из трижды периодических поверхностей.

Ключевые слова:

реакционное спекание, композиты алмаз — карбид кремния, реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, графитизация алмаза, механические свойства

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-13-00419.

Для цитирования:

Шевченко В. Я., Перевислов С. Н. Синтез и свойства композиционного материала алмаз — карбид кремния // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 43–48. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007.

Original article

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE DIAMOND-SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIAL

Vladimir Ya. Shevchenko, Sergey N. Perevislov¹

¹Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

¹perevislov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Abstract

The technology of composite materials of the carbon (diamond)-silicon carbide system obtained by reaction-diffusion sintering (Turing reaction) is investigated. The mechanisms of silicon impregnation and compaction of composites based on diamond particles have been studied. The process of graphitization of diamond particles during reaction sintering is investigated. The influence of the features of the Turing reaction-diffusion mechanism on the sintering of diamond-SiC materials and the formation of a microstructure consisting of thrice periodic surfaces of minimal energy is shown for the first time.

Keywords:

reaction sintering, diamond-silicon carbide composite, Turing reaction-diffusion mechanism, diamond graphitization, mechanical properties

Financing:

The work was supported by Russian Science Foundation Grant No. 25-13-00419.

For citation:

Shevchenko V. Ya., Perevislov S. N. Synthesis and properties of the diamond-silicon carbide composite material // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 43–48. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.007.

Введение

Хорошо известно, что микроструктура материала существенно влияет на его механические (служебные) свойства. Используя композиционные сочетания различных веществ, можно в ряде случаев получить оптимальные свойства материалов. Несмотря на обилие многочисленных технологических приемов получения разнообразных материалов (металлы, керамика, полимеры) и их композиционных

сочетаний, активно развивается поиск новых технологий. Одно из таких исследований, проводимых нами, основано на новой концепции структурной химии вещества [1]. Оно исходит из представлений о фундаментальных конфигурациях, из которых формируются кластеры и полные кристаллические структуры вещества [2].

В 1952 г. А. Тьюринг математически доказал, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование периодических структур, если выполняются определенные условия [3]. Соответственно, структуры Тьюринга создают связь между реакционно-диффузионными уравнениями, геометрией и топологией микроструктуры.

Химические принципы морфогенеза (морфогены — частицы (кластеры) вещества, между которыми происходит реакция и диффузия) следуют из уравнений Тьюринга и включают в себя соотношение между концентрациями, коэффициентами диффузии реагирующих веществ, наряду с температурой реакции и другими техническими условиями, такими как скорость превращения веществ A и B в C и скорость поступления вещества A в систему и др. Важным обстоятельством является также подбор так называемых когенетических пар (материалов, близких по кристаллической структуре, но разных по свойствам). Такая пара наблюдается в системе углерод (алмаз) — кремний, в которой можно синтезировать композит алмаз — карбид кремния.

Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость, высокая теплопроводность, повышенная износостойкость, что позволяет значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок. Наиболее распространенные методы получения таких материалов — горячее прессование или жидкофазное спекание с оксидными легкоплавкими добавками. Альтернативным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию структуры, состоящей из алмазных частиц и SiC. Нами впервые показана роль реакционно-диффузионного механизма Тьюринга при взаимодействии компонентов в системе углерод (алмаз) — карбид кремния и формирование микроструктуры, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

Графитизация алмазных частиц. Превращение алмаза в графит на воздухе начинается уже при температуре 800 °С [4]. При температуре ниже 800 °С скорость горения превышает скорость графитизации. Переход алмаза в графит в вакууме осуществляется при значительно более высокой температуре. Графитизация в вакууме идеального кристалла алмаза никогда не наблюдается. Графитизация характерна для алмазов, в которых присутствуют микроскопические включения, особенно если они металлические или графитовые.

Спекание частиц алмаза и твердого углерода в присутствии расплавленного Si

Для рассмотрения механизма спекания материалов на основе алмазных частиц представим модель, состоящую из ансамбля сферических частиц. Например, четыре частицы алмаза, частицы углерода между ними и пространство, заполненное расплавленным кремнием (рис. 1, а). Эта модель реализуется на начальном этапе процесса в результате пропитки пористых заготовок, состоящих из частиц алмаза и углерода, кремнием (см. рис. 1, а).

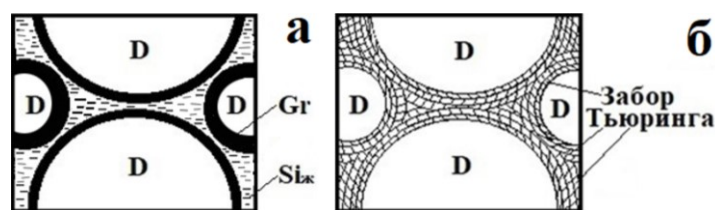


Рис. 1. Модельная схема распределения фазовых составляющих на I (а) и II (б) стадиях спекания. Представлены следующие фазы: алмаз (D); графит на поверхности частиц алмаза (Gr); жидкий кремний ($Si_{ж}$); синтезирующийся в результате реакционно-диффузионного взаимодействия карбид кремния на поверхности алмазных частиц, образующий «забор Тьюринга» [5]

На следующем этапе происходит растворение углерода (пироуглерода) и графита на поверхности алмаза, насыщение ими кремниевого расплава и кристаллизация зерен карбида кремния в местах, наиболее выгодных в термодинамическом отношении, то есть на поверхностях алмазных частиц (рис. 1, б). Причем этот процесс не приводит к изменению центровых расстояний контактирующих алмазных частиц. Растворяющиеся атомы углерода диффундируют на границах расплав — углерод и расплав — алмаз и кристаллизуются из расплава в виде зерен карбида кремния. Поэтому можно ожидать, что концентрация углерода в кремнии не будет достигать равновесного значения вплоть до момента полного растворения частиц углерода (графита).

Образование карбида кремния на частицах алмаза («заборы Тьюринга») происходит в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга послойно (см. рис. 1), формируя таким образом трижды периодические поверхности в объеме алмазного каркаса.

Реакционно-диффузионный механизм Тьюринга. На начальной стадии пропитки газообразный Si проникает в каналы пор алмазной заготовки, взаимодействует с пироуглеродом и на поверхности алмазных частиц равномерно формируются слои зерен SiC размером 100–200 нм (рис. 2). Дальнейшая реакция взаимодействия кремния с углеродом осуществляется путем диффузии Si через слой SiC и реакцию между Si и углеродом, что приводит к образованию на поверхности алмазных плотных слоев SiC, состоящих из наноразмерных зерен (см. рис. 2).

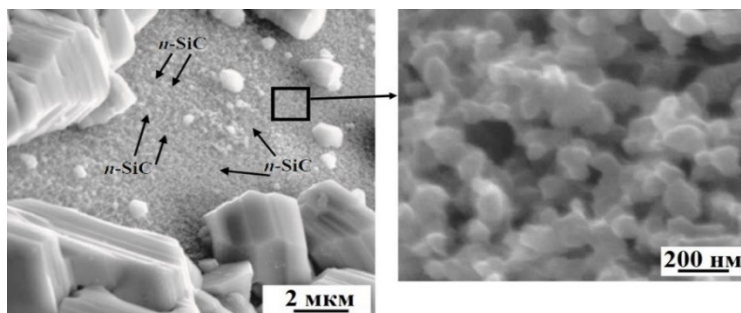


Рис. 2. Формирование наноразмерных зерен карбида кремния ($n\text{-SiC}$) на поверхности алмазной частицы в результате взаимодействия газообразного Si с пироуглеродом

Процесс образования SiC можно объяснить с точки зрения анализа реакционно-диффузионного механизма А. Тьюринга [3]. Впервые реакционно-диффузионный механизм синтеза в неорганической системе показан нами [5–9] на примере синтеза композиционных материалов алмаз — карбид кремния. Исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, при пропитке расплавом кремния и растворении частиц пироуглерода и графита на поверхности алмаза формируются микронные зерна SiC (рис. 3, а) образуя в обоих случаях «забор Тьюринга» (рис. 3, б). На рис. 4 приведена фотография «заборов Тьюринга» композита алмаз — карбид кремния.

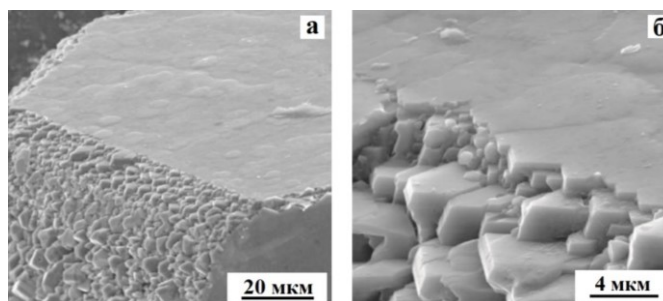


Рис. 3. Формирование микронных зерен SiC (а), образующихся при взаимодействии пироуглерода с жидким Si; «забор Тьюринга» (а, б) на поверхности алмазной частицы

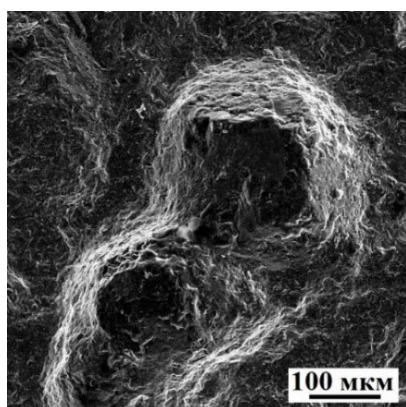


Рис. 4. Рост карбида кремния («забор Тьюринга») на гранях алмаза в композиционном материале алмаз — карбид кремния

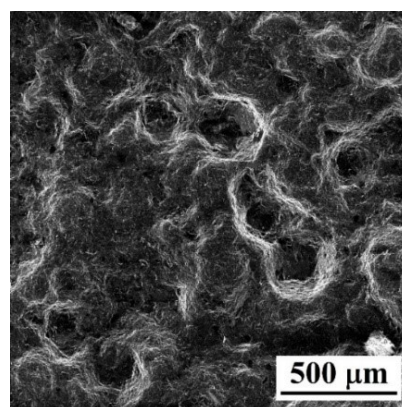


Рис. 5. Микроструктура композиционного материала алмаз — карбид кремния

Наслаивание на алмазные частицы карбида кремния (формирование «забора Тьюринга») приводит к обволакиванию всех алмазных частиц плотными слоями синтезируемого карбида кремния до заполнения всего порового пространства между частицами алмаза, образующими каркас образца, и получения монолитного композита алмаз — карбид кремния (рис. 5), названного нами композит алмаз — карбид кремния.

Ступенчатые и зубчатые границы морфологии SiC (рис. 6) предполагают эпитаксиальный рост плоскостей SiC. Зерна β -SiC растут преимущественно вдоль кристаллографической плоскости (111) алмаза.

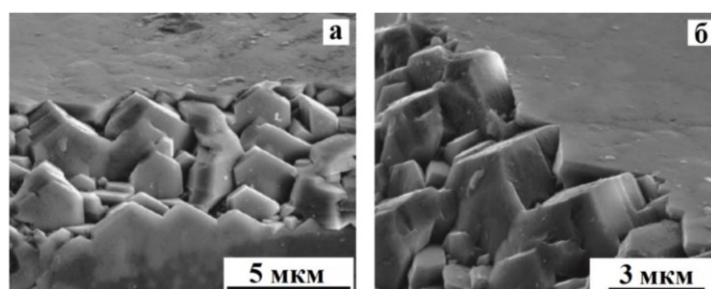


Рис. 6. Морфология ступенчатых и зубчатых зерен SiC («забор Тьюринга»). Увеличение 5 600* (а) и 7 400* (б)

Получение и анализ механических свойств композитов алмаз — карбид кремния

Максимального уплотнения заготовок можно добиться, используя исходные частицы алмаза правильной формы. В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si (марки КР00, Россия), смесь алмазных порошков размерами 20–28 мкм (D_s) и 225–250 мкм (D_b), технический углерод марки К-354. Кремний дробили в установке КИД-60 до размера $d_{0,5} = 1–2$ мм [10].

Смесь исходных порошков $D_s + D_b$ перемешивали в сухом виде в барабанном смесителе, затем пластифицировали спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 0,3 мм. Пластифицированные порошки сушили. Методом полусухого формования прессовали образцы размером $5 \times 5 \times 50$ мм. Заготовки образцов сушили в воздушном сушильном шкафу.

Образцы для спекания укладывали в графитовые контейнеры. Процесс пропитки кремнием заготовок образцов проводили в печи сопротивления при температуре 1 600 °С в вакууме в течение 1 ч. Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку.

Значительный уровень механических характеристик может быть достигнут на материалах, характеризующихся высокой плотностью и низкой пористостью, как и на реакционно-спеченном карбиде кремния [11] (таблица).

Механические свойства спеченных материалов на основе алмаза SiC и B₄C

Материал	ρ , г/см ³	E , ГПа	ν , км/с	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Композит алмаз — карбид кремния	3,36–3,40	720–760	14,8–15,0	400–420	4,7–5,0	62–68
Реакционно-спеченный SiC	3,05–3,10	380–410	10,0–10,2	380–400	3,5–4,0	20–21
Реакционно-спеченный B ₄ C	2,65–2,75	380–420	11,5–11,8	350–380	3,2–3,5	28–30

Примечание. ρ — плотность; E — модуль упругости; ν — скорость распространения звука; $\sigma_{\text{изг}}$ — предел прочности при трехточечном изгибе; K_{IC} — коэффициент трещиностойкости; HV — твердость по Виккерсу.

Композит алмаз — карбид кремния [10] по уровню механических характеристик превосходит классические материалы — реакционно-спеченный карбид кремния и реакционно-спеченный карбид бора.

Если рассматривать другие свойства композита алмаз — карбид кремния, то можно отметить, что этот материал спекается без усадки, теплопроводность 600–620 Вт/(м·К), ТКЛР $1,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, износостойкость отличная, химическая стойкость хорошая, рабочая температура композита 1400 °С.

Области применения композита алмаз — карбид кремния разнообразны: теплоотводы для электроники; зеркала для лазеров; роторы турбин, работающие при высокой температуре в агрессивных средах; сопла для пескоструйной обработки; футеровочные материалы; различные кольца и втулки для трения и, главное направление, — броня, в частности керамические плитки для бронежилета или военной техники.

Выводы

Впервые на примере композита алмаз — карбид кремния при создании определенных условий (разного фракционного состава алмазов и их ограничения, температуры пропитки, оптимального давления формования заготовок и т. д.) для прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга получен материал с регулярной (периодической) микроструктурой вследствие образования трижды периодических поверхностей минимальной энергии, что по сравнению со стандартными материалами значительно повышает его физико-механические свойства.

Список источников

1. Shevchenko V. Y. What is a chemical substance and how is it formed? // Science of Crystal Structures. Springer, Cham. 2015. P. 309–321.
2. Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. P. 1–13.
3. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B. 1952. Vol. 237(641). P. 37–72.
4. Khmel'nitsky R. A., Gippius A. A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // Phase Transitions. 2014. Vol. 87(2). P. 175–192.
5. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47(3). P. 197–208.
6. Ковальчук М. В., Орыщенко А. С., Шевченко В. Я., Перевислов С. Н. Композиционный материал // Патент № 2731703 С1. 08.09.2020. Заявка № 2019136844 от 15.11.2019.
7. Ковальчук М. В., Орыщенко А. С., Шевченко В. Я., Петров С. Н. Способ получения композиционного материала // Патент № 2732258 С1. 14.09.2020. Заявка № 2019143480 от 19.12.2019.
8. Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N. New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes // Doklady Chemistry. 2021. Vol. 496(2). P. 28–31.
9. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66(8). P. 1107–1114.

10. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Microstructure and properties of composite materials diamond–silicon carbide // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2022. Vol. 62(5). P. 548–553.
11. Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide // *Philips Res. Report*. 1963. Vol. 18. P. 161–274.

References

1. Shevchenko V. Y. What is a chemical substance and how is it formed? *Science of Crystal Structures*. Springer, Cham., 2015, pp. 309–321.
2. Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics. *Structural Chemistry*, 2019, pp. 1–13.
3. Turing A. The chemical basis of morphogenesis. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.*, 1952, Vol. 237, No. 641, pp. 37–72.
4. Khmelnsky R. A., Gippius A. A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure. *Phase Transitions*, 2014, Vol. 87, No. 2, pp. 175–192.
5. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, No. 3, pp. 197–208.
6. Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Kompozicionn'y material [Composite material]. Patent No. 2731703 [Patent No. 2731703], 09.08.2020. Zayavka ana patent No. 2019136844 [Patent application No. 2019136844], 11.15.2019. (In Russ.).
7. Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Shevchenko V. Y., Petrov S. N. Sposob polucheniya kompozicionnogo materiala [Method of obtaining composite material]. Patent No. 2732258 [Patent No. 2732258], 09.14.2020. Zayavka ana patent No. 2019143480 [Patent application No. 2019143480], 12.19.2019. (In Russ.).
8. Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N. New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes. *Doklady Chemistry*, 2021, Vol. 496, No. 2, pp. 28–31.
9. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 66, No. 8, pp. 1107–1114.
10. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Microstructure and properties of composite materials diamond–silicon carbide. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2022, Vol. 62, No. 5, pp. 548–553.
11. Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide. *Philips Res. Report*, 1963, Vol. 18, pp. 161–274.

Информация об авторах

В. Я. Шевченко — академик РАН;

С. Н. Перевислов — доктор технических наук.

Information about the authors

V. Ya. Shevchenko — Academician of the Russian Academy of Sciences;

S. N. Perevislov — Doctor of Science (Engineering).

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Научная статья
УДК 669.014.2:669.14
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.008

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ КОЛЬСКОЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ КОМПАНИИ

**Александр Георгиевич Касиков¹, Елена Анатольевна Белогурова², Дмитрий Павлович Тюкин³,
Сергей Владимирович Щербаков⁴, Дмитрий Евгеньевич Николаев⁵,
Александр Владимирович Шевцов⁶, Александр Павлович Тюкин⁷**

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

³ООО «Арктик Палладий», Москва, Россия

^{4–6}Кольский металлургический завод, АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

⁷ЗФ ПАО ГМК «Норильский никель», Мончегорск, Россия

¹cobaltag@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

²e.shchelokova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

^{3–7}sn@kolagmk.ru

Аннотация

В статье представлены результаты получения сульфата никеля из некондиционных продуктов АО «Кольская ГМК».

Ключевые слова:

никель, сульфат никеля, электрохимическое растворение, постоянный ток, переменный ток, кристаллизация, очистка

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0059.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059.

Для цитирования:

Получение сульфата никеля из некондиционных продуктов Кольской горно-металлургической компании /
А. Г. Касиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1.
С. 49–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.008.

Original article

PRODUCTION OF NICKEL SULFATE FROM SUBSTANDARD PRODUCTS OF KOLA MINING AND METALLURGY COMPANY

**Alexandr G. Kasikov¹, Elena A. Belogurova², Dmitriy P. Tyukin³, Sergey V. Shcherbakov⁴,
Dmitriy E. Nikolayev⁵, Alexandr V. Shevtsov⁶, Alexandr P. Tyukin⁷**

^{1, 2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

³The Arctic Palladium Company, Moscow, Russia

^{4–6}Kola MMC, Monchegorsk, Russia

⁷ZF Norilsk Nickel MMC, Norilsk, Russia

¹cobaltag@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

²e.shchelokova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

^{3–7}sn@kolagmk.ru

Abstract

The article presents the results of producing nickel sulfate from substandard products of Kola Mining and Metallurgical Company.

Keywords:

nickel, nickel sulfate, electrochemical dissolution, constant current, alternating current, crystallization, purification

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0059.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0059.

For citation:

Production of nickel sulfate from substandard products of Kola Mining and Metallurgy Company / A. G. Kasikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 49–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.008.

Введение

В настоящее время увеличение производства сульфата никеля является приоритетным направлением в металлургии никеля из-за высокого спроса на эту соль. Данная тенденция продиктована тем, что сульфат применяют в гальванотехнике при никелировании металлов, в производстве источников постоянного тока, для изготовления аккумуляторов, для производства твердых сплавов, в жировой и парфюмерной промышленности, для изготовления катализаторов [1]. Потребление сульфата никеля существенно увеличилось в процессе поступления на рынок электромобилей нового типа аккумуляторов — НМС-батареи 811 (никель-марганцевых-кобальтовых), имеющих более высокую плотность энергии при более низкой стоимости по сравнению с традиционными литий-ионными источниками [2]. Считается, что к 2030 г. производство сульфата никеля может удвоиться. В 2024 г. размер рынка сульфата никеля был оценен в 2,3 миллиарда долларов США, и, по прогнозам, он будет расти, достигнув в 2033 г. 4,5 миллиарда долларов США [3].

Для получения сульфата никеля широкое распространение получили методы осаждения из предварительно очищенных сульфатных растворов. Такой способ в настоящее время используется на ОАО «Уралэлектромедь» [4]. Процесс производства никеля сернокислого организован в две стадии: получение некондиционных кристаллов никеля сернокислого в черновом цикле; получение товарных кристаллов никеля сернокислого в чистовом цикле. В черновом цикле в процессе выпарки-кристаллизации на выпарном вакуум-кристаллизаторе получают некондиционные кристаллы никеля сернокислого, которые после разделения на центрифуге растворяют, раствор подвергают гидролитической очистке от примесей железа, меди и цинка. Однако данный способ не позволяет получать достаточно чистый сульфат, в котором нуждаются многие производства. Для получения чистого сульфата никеля нашел применение метод жидкостной экстракции, с использованием которого в Финляндии на заводе “Narjavalta” получают в год более 6 тыс. т чистого сульфата никеля [5; 6]. Также эту соль получали путем экстракционной конверсии никеля из сульфатно-хлоридных растворов в сульфатные и последующего получения сульфата никеля [7; 8]. Однако вовлечение в процесс производства сульфата никеля предварительно очищенных католизатов оказалось экономически невыгодным. В связи с этим были продолжены исследования, направленные на поиск более рентабельных путей получения сульфата никеля, а именно на использование в качестве сырья более дешевых промпродуктов Кольской ГМК. Так, снизить затраты на производство сульфата никеля, вероятно, возможно в случае использования более дешевого исходного раствора и при экстракции из него не основного компонента никеля, а примесных элементов. Однако в электролитах Кольской ГМК присутствует большое количество хлорид-ионов и ионов натрия, отделение которых от никеля затруднено. Источником сульфатных растворов, не содержащих значительных примесей ионов хлора, являются сульфатные медно-никелевые отсечные электролиты медного производства, однако после закрытия в Кольской ГМК медного производства этот источник стал недоступен. В никелевом производстве раствор, не содержащий макропримесей натрия и хлора, в настоящее время получается только при водном выщелачивании тонкой пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя (КС) [9]. Однако, кроме 52–86 г/л никеля, он содержит значительное количество железа, цветных металлов, селена, теллура и микропримеси благородных металлов (табл. 1), поэтому для получения высокочистой соли сульфата никеля их переработка также требует значительных затрат. Но главным ограничением для использования этого промежуточного продукта для получения солей заключается в его недостаточном количестве. Тем не менее переработка этих растворов представляется перспективной, поскольку в них содержатся теллур и благородные металлы.

Таблица 1

Содержание элементов в растворах проб водного выщелачивания
пылей КС, третьих полей электрофильтров

Элемент	1	2	3	Элемент	1	2	3
Ni, г/л	86,2	52,0	54,6	Te, мг/л	876,6	282,8	800,2
Fe, г/л	4,4	2,5	3,25	Ag, мг/л	0,06	0,04	0,058
Co, г/л	2,2	1,14	1,25	Ru, мг/л	2,87	0,51	1,10
Cu, мг/л	4,71	3,55	3,14	Rh, мг/л	0,15	0,029	0,077
Zn, мг/л	6,4	0,43	0,86	Pd, мг/л	0,0046	0,0032	0,013
Pb, мг/л	19,0	6,26	11,8	Ir, мг/л	0,55	0,57	1,19
Se, мг/л	60,3	18,3	165,8	Pt, мг/л	<0,0001	<0,0001	0,0183

Еще одним видом некондиционных никелевых продуктов являются металлические продукты в виде катодной обрезки, а также металл низкого качества, покрытый питтингом или дендритами. Реализация такого металла затруднена или сопряжена со сбытом по более низкой цене. Металлические отходы никелевого производства имеют, по сравнению с никелевыми катодами, большие преимущества, так как они не содержат примесей хлора и натрия. Однако растворение никеля в серной кислоте представляет собой сложную задачу. Использование перекиси водорода для ускорения процесса выщелачивания никелевой стружки часто оказывается малоэффективным. Одним из перспективных подходов является электрохимический метод, в котором электрический ток выступает в качестве своеобразного катализатора, стимулирующего химическую реакцию и обеспечивающего эффективное растворение никеля. Преимуществом интенсификации процесса растворения никеля с использованием электрического тока является возможность растворения в серной кислоте не только порошка никеля, но и никелевых пластин. Вместе с тем анодному растворению никеля препятствует пассивация его поверхности, которая наблюдается, например, в 1 н растворе сульфата никеля при $\text{pH} = 3$ уже при плотности тока $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ [10]. Добавка 0,05-н раствора ионов хлора снимает пассивность, но при плотности тока $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ поверхность никеля вновь начинает пассивироваться. Частично или полностью решить пассивацию при растворении никеля возможно также при использовании для растворения переменного тока. В работе [11] отмечено, что при одинаковых плотностях тока при использовании переменного тока напряжение почти в два раза ниже, чем при использовании постоянного тока. В работе [12] показано, что при плотности тока $0,035 \text{ А/см}^2$ никелевый электрод растворяется в 1 н серной кислоте без пассивации. При этом в анодный период происходит растворение никеля, а в катодный — выделение водорода. Однако при более высокой плотности тока ($1,0 \text{ А/см}^2$) даже в 1 н серной кислоте начинает происходить пассивация никеля.

Таким образом, для эффективного электрохимического растворения никеля в серной кислоте необходимо тщательно контролировать параметры процесса, такие как плотность тока и состав электролита, чтобы избежать пассивации. В связи с этим данное исследование было направлено на изучение процесса растворения никелевых пластин и никелевой обрезки в серной кислоте с целью оптимизации условий эффективного растворения никеля.

Результаты

В лабораторных условиях для электрохимического растворения использовали Ni-катоды (марки Р-1 и Н-2) и обрезь никелевых катодов (рис. 1, 2), которую засыпали в анодные титановые корзины. В ходе экспериментов, где изучалось воздействие переменного тока, в качестве электродов (катада и анода) использовались никелевые пластины. При лабораторных испытаниях катод и анод помещали в электролитическую ячейку из полипропилена (размер $17,5 \times 13,0 \times 20,0 \text{ см}$). Расстояние между анодом и катодом составляло 1,0–1,5 см, циркуляцию электролита осуществляли со скоростью 10 л/ч с помощью перистальтического насоса. В качестве электролитического раствора использовалась серная кислота 150–350 г/л марки х. ч. В ходе эксперимента проводилось поддержание уровня жидкости путем добавления дистиллированной воды.



Рис. 1. Никелевая пластина, покрытая питтингом

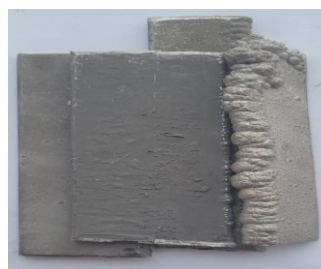


Рис. 2. Обрезь никелевых катодов

Был проведен сравнительный анализ растворения никелевых пластин, выхода по току и удельного расхода электроэнергии под действием постоянного тока, постоянного тока в реверсивном режиме и переменного тока (рис. 3). Средняя температура процесса составляла $\sim 50^\circ\text{C}$.

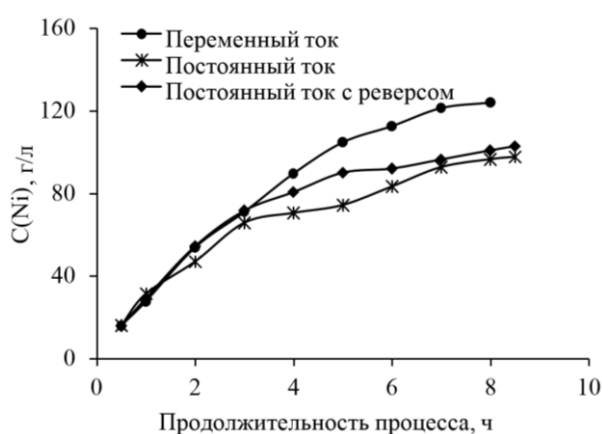


Рис. 3. Электрохимическое растворение никелевой пластины

Как видно из представленных на рис. 1 данных, электрохимическое растворение металлического никеля под действием переменного электрического тока позволяет увеличить скорость его растворения и снизить удельный расход электроэнергии. Интенсификация растворения реализуется за счет того, что в анодный полупериод тока происходит окисление никеля, а в катодный полупериод осуществляется удаление окисной пассивирующей пленки, протекающее одновременно с другим электрохимическим процессом — выделением водорода. Кроме того, переменный электрический ток приводит к уменьшению перенапряжения электродных реакций и значительно снижает диффузионные затруднения [13].

Установлено, что с ростом температуры скорость растворения металла возрастает, выход по току составил 86,2; 93,5 и 99,9 % для температур 40, 50 и 60°C соответственно. Удельный расход электроэнергии, кВт/ч·кг: 3,9; 5,1 и 6,1, для 40, 50 и 60°C соответственно. Оптимальной можно считать температуру $\sim 50^\circ\text{C}$, при которой достигается высокая скорость растворения никеля при относительно умеренном удельном расходе электроэнергии.

Исследования показали, что при растворении никеля в растворах серной кислоты с применением постоянного тока при достижении в электролите концентрации кислоты менее 100 г/л H_2SO_4 наблюдается значительное осаждение никеля на катоде и при достижении концентрации серной кислоты менее 50 г/л уже около 30 % никеля осаждалось на катоде, поэтому выход никеля в сульфатный раствор сильно снижался. Отмечено, что растворение металла в растворах серной кислоты 300–350 г/л осложняется пересыщением раствора по никелю, что приводит к образованию и выпадению в осадок солей сульфата никеля, что может вызвать проблемы в работе электролизной ванны, вплоть до короткого замыкания.

Таким образом, сделан вывод о том, что для достижения максимальной скорости растворения никеля и достижения выхода по току более 95 % рекомендуется использовать растворы серной кислоты 200–250 г/л, а для снижения остаточной концентрации серной кислоты до 10–20 г/л в конце процесса с целью предотвращения осаждения никеля на катоде необходимо проводить процесс электролиза с использованием переменного тока.

Полученные после электрохимического растворения металлических никелевых отходов растворы фильтровали. Далее растворы медленно охлаждали до комнатной температуры в открытом кристаллизаторе и выдерживали 4–6 ч. В ходе охлаждения создавалось пересыщение раствора, достаточное для образования и роста кристаллов как за счет понижения температуры, так и за счет увеличения концентрации раствора в процессе испарения растворителя (воды). В результате кристаллизации были получены монокристаллы сульфата никеля различной степени крупности. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные кристаллы представляют собой гексагидрат сульфата никеля.

Состав сульфата никеля, полученный при электрохимическом растворении металлических никелевых отходов, представлен в табл. 2. Из таблицы следует, что полученный сульфат соответствует по содержанию микропримесей, за исключением железа марки хч, поэтому для получения сульфата электродного качества раствор перед кристаллизацией подвергали сорбционной очистке с использованием смолы LSC790 [13].

Таблица 2

Состав сульфата никеля, полученного из раствора электрохимического растворения металлических никелевых отходов КГМК

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ni	22,1	V	0,002
Co	0,013	Zn	0,003
Fe	0,007	Ag	0,001
Se	0,008	Al	0,0003
B	0,001	Sb	0,0001
Mg	0,002	Cr	0,0001
Si	0,009	Mn	0,0001
Ti	0,002	Cu	0,0001

Однако реализовать комбинированный способ электрохимического растворения с использованием постоянного и переменного тока в Кольской ГМК не представлялось возможным из-за необходимости использования источников переменного тока, поэтому процесс проводили только с применением постоянного тока, что позволило, согласно разработанному способу [14], из некондиционного металла получать сульфат никеля. Процесс проводят при пониженной плотности тока, в результате чего на катоде выделяется в основном водород, а остаточная концентрация серной кислоты снижается до 20–30 г/л. Полученный после кристаллизации сульфат никеля отделяли от маточного раствора на центрифуге. Способ реализован в Кольской ГМК и в соответствии с ним в настоящее время производится порядка 20 т шестиводного сульфата никеля марки “ч”. Получить соль более высокого качества пока не представляется возможным из-за повышенного содержания в нем железа, которое попадает в соль в основном из технической серной кислоты, содержащей примерно 50 мг/л железа. Использование для очистки от железа селективных сорбентов, например смолы S957, которую ранее использовали для очистки сернокислых растворов медного производства [15], очевидно, может повысить качество сульфата никеля.

Выводы

Проведенные исследования подчеркивают важность оптимизации процессов получения сульфата никеля и повышения его качества для удовлетворения растущего спроса на этот продукт

в металлургии и других областях. Показано, что электрохимическое растворение некондиционных металлических никелевых продуктов в серной кислоте является перспективным и эффективным методом получения сульфата никеля, позволяющим увеличить скорость растворения и снизить энергозатраты.

Список источников

1. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. В 3 т. Т. 3: Сульфидные медно-никелевые руды. Характеристика руд и месторождений. Пирометаллургия и гидрометаллургия сульфидного медно-никелевого сырья, получение электролитного и карбонильного никеля, поведение благородных металлов. Производство и потребление никеля в мире. М.: Наука и технологии, 2003. 608 с.
2. Энергичное потребление сульфата никеля поддерживает цены на металл. 2025. URL: <https://www.metaltorg.ru/n/9AB72B?ysclid=mc63vpgctm866372341> (дата обращения: 26.06.2025).
3. Рынок никелевого сульфата. 2025. URL: <https://www.verifiedmarketreports.com/ru/product/nickel-sulphate-market> (дата обращения: 26.06.2025).
4. Лебедь А. Б., Акулич Л. Ф., Набойченко С. С. Получение солей сульфата меди и никеля сернокислого на ОАО «Уралэлектромедь». Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. 136 с.
5. Norilsk Nickel Harjavalta в 2012 г. намерена увеличить выпуск никеля на 7 % — до 52 тыс. тонн. 2025. URL: <https://perwerts.ru/novosti-industrii/norilsk-nickel-harjavalta-v-2012-g-namerena.html> (дата обращения: 26.06.2025).
6. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. An Extraction Technology for Nickel Sulfate Production from Nickel Solutions Produced by the Kola MMC // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, no. 4. P. 589–594.
7. Способ конверсии соли цветного металла: пат. 2430171 РФ : МПК C22B 23/00, 3/38 / Касиков А. Г., Дьякова Л. В.; заявл. 21.06.2010; опубл. 27.09.2011, Бюл. № 27.
8. Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. 2489502 РФ : МПК C22B 3/28, 3/40 / Касиков А. Г.; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 27.
9. Касиков А. Г., Хомченко О. А., Скороходов В. И. и др. Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» // Цветные металлы. 1996. № 7. С. 16–20.
10. Баймаков Ю. В., Журин А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977. 334 с.
11. Никифорова Е. Ю., Килимник А. Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15, № 3. С. 604–613.
12. Каданер Л. И., Бойко А. В. К вопросу применения метода кривых заряжения при исследовании электродных процессов, протекающих при прохождении переменного тока больших амплитуд // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 10. С. 1483–1488.
13. Касиков А. Г., Белогурова Е. А., Тюкин Д. П. Получение сульфатов никеля и кобальта для литий-ионных аккумуляторов из некондиционных металлов путем их электрохимического растворения // Арктический семинар по электрохимии редких металлов, посвященный 300-летию Российской академии наук : Сборник тезисов докладов (Апатиты, 02–04 декабря 2024 г.). Екатеринбург, 2024. С. 29.
14. Рябушкин М. И., Тюкин А. П., Савоськин Д. С. и др. Способ получения сульфата никеля: пат. 2840018 С1 РФ : МПК C01G 53/10; заявл. 25.04.2024; опубл. 15.05.2025, Бюл. № 14.
15. Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э. и др. Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 11, № 5. С. 689–693.

References

1. Reznik I. D., Yermakov G. P., Shneyerson Ya. M. *Nikel'. Sul'fidnyye medno-nikelevyye rudy. Kharakteristika rud i mestorozhdeniy. Pirometallurgiya i gidrometallurgiya sul'fidnogo medno-nikelevogo syr'ya, polucheniye elektrolitnogo i karbonil'nogo nikelya, povedeniye blagorodnykh metallov. Proizvodstvo i potrebleniye nikelya v mire* [Nickel. Sulfide copper-nickel ores. Characteristics of ores and deposits. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of copper-nickel sulfide raw materials, production of electrolytic and carbonyl nickel, behavior of precious metals. Nickel production and consumption in the world]. Moscow, Nauka i tekhnologii, 2003, 608 p. (In Russ.)
2. *Energichnoye potrebleniye sul'fata nikelya podderzhivayet tseny na metal* [Energetic consumption of nickel sulfate supports metal prices]. MetalTorg.ru (In Russ.) Available at: <https://www.metaltorg.ru/n/9AB72B?ysclid=mc63vpgctm866372341> (accessed 26.06.2025).
3. *Rynok nikelovogo sul'fata* [Nickel sulfate market]. *ProverenoRynokOtchety* [VerifiedMarketReports] (In Russ.). Available at: <https://www.verifiedmarketreports.com/ru/product/nickel-sulphate-market> (accessed 26.06.2025).
4. Lebed' A. B., Akulich L. F., Naboychenko C. S. *Polucheniye soley sul'fata medi i nikelya sernokislogo na OAO "Uralelektromed'"* [Production of copper sulfate and nickel sulfate salts at Uralelectromed']. Yekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2015, 136 p. (In Russ.).

5. *Norilsk Nickel Harjavalta v 2012 g namerena uvelichit' vypusk nikelya na 7— do 52 tys tonn* [In 2012, Norilsk Nickel Harjavalta intends to increase nickel production by 7% to 52 thousand tons]. *Metalloprokat* [Metal rolling]. (In Russ.). Available at: <https://perwerts.ru/novosti-industrii/norilsk-nickel-harjavalta-v-2012-g-namerena.html> (accessed 26.06.2025).
6. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. An Extraction Technology for Nickel Sulfate Production from Nickel Solutions Produced by the Kola MMC. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022. Vol. 56, No. 4. P. 589–594.
7. *Sposob konversii soli tsvetnogo metalla* [Conversion method of salt of non-ferrous metal]: patent 2430171 Rossijskaya Federaciya. No. 2010125362; yayavl. 21.06.2010, opubl. 27.09.2011, Bul. No 27, 11 p. (In Russ.)
8. *Sposob konversii khlorida metalla v yego sul'fat* [Method of converting metal chloride to sulphate thereof]: patent 2489502 Rossijskaya Federaciya. No. 2012122236, yayavl. 29.05.2012, opubl. 10.08.2013, Bul. No 27, 9 p. (In Russ.)
9. Kasikov A. G., Khomchenko O. A., Skorokhodov V. I. et al. Kompleksnaya pererabotka tonkikh pyley nikel'evogo proizvodstva kombinata "Severonikel" [Complex processing of fine dusts of nickel production at the Severonickel Plant]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 1996, No. 7, pp. 16–20. (In Russ.).
10. Baymakov Yu. V., Zhurin A. I. *Elektroliz v gidrometallurgii* [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1977, 334 p. (In Russ.).
11. Nikiforova Ye. Yu., Kilimnik A. B. Zakonomernosti elektrokhimicheskogo povedeniya metallov pri nalozhenii peremennogo toka [Patterns of electrochemical behavior of metals when alternating current is applied]. *Vestnik TGTU* [Bulletin of TSTU], 2009, Vol. 15, No. 3, pp. 604–613. (In Russ.).
12. Kadaner L. I., Boyko A. V. K voprosu primeneniya metoda krivykh zaryazheniya pri issledovanii elektrodnykh protsessov, protekayushchikh pri prokhozhenii peremennogo toka bol'shikh amplitud [On the application of the charging curve method in the study of electrode processes occurring during the passage of high-amplitude alternating current]. *Elektrokhiimiya* [Electrochemistry], 1971, Vol. 7, No. 10, pp. 1483–1488. (In Russ.).
13. Kasikov A. G., Belogurova Ye. A., Tyukin D. P. Polucheniye sul'fatov nikelya i kobal'ta dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov iz nekonditsionnykh metallov putem ikh elektrokhimicheskogo rastvoreniya [Production of nickel and cobalt sulfates for lithium-ion batteries from substandard metals by their electrochemical dissolution]. *Arkticheskij seminar po elektrokhimii redkikh metallov, posvyashchennyy 300-letiyu Rossiyskoy akademii nauk : Sbornik tezisev dokladov, Apatity, 02–04 dekabrya 2024 g.* [Arctic Seminar on Electrochemistry of Rare Metals dedicated to the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences : Collection of abstracts (Apatity, December 02–04, 2024)]. Yekaterinburg, 2024, p. 29. (In Russ.).
14. *Sposob polucheniya sul'fata nikelya* [Method of producing nickel sulphate]: patent 2840018 Rossijskaya Federaciya. No. 2024111587, yayavl. 25.04.24, opubl. 15.05.25, Bul. No 14, 17 p. (In Russ.).
15. Kasikov A. G., Areshina N. S., Mal'ts I. E. et al. Sorbtionnaya ochestka rastvorov medno-nikel'evogo proizvodstva s ispol'zovaniyem ionitov "Purolite" [Sorption purification of copper-nickel solutions using Purolite ionites]. *Sorbtionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2019, Vol. 11, No. 5, pp. 689–693. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
Е. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Д. П. Тюкин — руководитель проектов управления развития рынков;
С. В. Щербаков — заместитель директора завода — главный инженер;
Д. Е. Николаев — старший технолог Химико-металлургического цеха;
А. В. Шевцов — главный специалист гидрометаллургического отдела Научно-технического центра;
А. П. Тюкин — начальник Научно-технического управления Дирекции развития производства.

Information about the authors

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
E. A. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
D. P. Tyukin — Project Leader, Product Development Department;
S. V. Shcherbakov — Deputy Director-Chief Engineer;
D. E. Nikolayev — Senior Technologist of Chemical and Metallurgical Department;
A. V. Shevtsov — Chief Specialist of Hydrometallurgical Department of the Scientific and Technical Center;
A. P. Tyukin — Head of Scientific and Technical Department of Production Development Directorate.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 14.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 14.07.2025.

Научная статья
УДК 622.78:553.493.34
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.009

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ТРУДНОВСКРЫВАЕМЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУД РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВА

**Наталья Анатольевна Пермякова¹, Елена Германовна Лихникевич²,
Светлана Ивановна Ануфриева³**

^{1, 2, 3}*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени
Н. М. Федоровского, Москва, Россия*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

³*anufrieva@vims-geo.ru*

Аннотация

Показана перспективность методов предварительной активации сподуменового концентрата (механическое активирование, энергетическое воздействие, высокочастотная электромагнитная обработка). Установлено повышение реакционной способности α -сподумена при сульфатизации активированного сподуменового концентрата.

Ключевые слова:

литий, сподумен, сульфатизация, декрипитация, механоактивация, СВЧ-обработка, энергетическое воздействие, аморфизация

Для цитирования:

Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г., Ануфриева С. И. Современные методы предварительной активации трудновскрываемых концентратов обогащения руд редкометалльных пегматитов: Технологическая эффективность и перспектива // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.009.

Original article

MODERN METHODS OF PRELIMINARY ACTIVATION OF HARD-TO-OPEN CONCENTRATES OF ORE ENRICHMENT OF RARE METAL PEGMATITES: TECHNOLOGICAL EFFICIENCY AND PERSPECTIVE

Natalia A. Permyakova¹, Elena G. Likhnikievich², Svetlana I. Anufrieva³

^{1, 2, 3}*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N. M. Fedorovsky,
Moscow, Russia*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

³*anufrieva@vims-geo.ru*

Abstract

The promising methods of preliminary activation of spodumene concentrate are shown (mechanoactivation, energy impact, high-frequency electromagnetic processing). An increase in the reactivity of α -spodumene was found during sulfatization of activated spodumene concentrate.

Keywords:

lithium, spodumen, sulfatization, decription, mechanoactivation, microwave processing, energy impact, amorphization

For citation:

Permyakova N. A., Likhnikievich E. G., Anufrieva S. I. Modern methods of preliminary activation of hard-to-open concentrates of ore enrichment of rare metal pegmatites: Technological efficiency and perspective // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.009.

Введение

Современной России в эпоху нового геополитического характера для сохранения технологического суверенитета и обеспечения национальной безопасности необходимо наращивать сырьевые резервы критически значимых, дефицитных стратегических металлов. Данная стратегия стала определяющим

фактором для начала активного развития литейной отрасли на территории Российской Федерации [1]. Основным отечественным источником получения лития являются геологические комплексы редкометалльных пегматитов [2; 3], содержащие трудноскрываемый минерал лития — α -сподумен, кристаллохимические особенности которого обуславливают его высокую химическую устойчивость.

Для эффективного решения проблемы извлечения лития из трудноскрываемых сподуменных концентратов необходимо совершенствование технологий его переработки, направленных на интенсификацию процессов вскрытия посредством использования эффективных методов воздействия на структуру сподумена — методов предварительной активации (механическое и энергетическое активирование, СВЧ-активация, ультразвуковая обработка и др.) [4–6].

Результаты и обсуждение

Универсальным и высокоэффективным способом вскрытия сподуменсодержащих концентратов (СК) является декрипитационно-серноокислотный метод (высокотемпературная обработка концентрата с последующей его сульфатизацией) [7; 8], характеризующийся высокими энергозатратами. Применение методов предварительной активации СК открывает перспективы для возможного исключения энергоемкой операции декрипитации.

На пробе СК одного из месторождений Восточного Забайкалья (1,75 % Li, 18,6 % Al_2O_3 , 71,4 % SiO_2) крупностью -0,074 мм апробированы методы предварительной активации (энергетическое воздействие, высокочастотная электромагнитная обработка, механическое активирование) и проведена сравнительная оценка показателей эффективности сульфатизации исходного (без декрипитации), декрипитированного и предварительно активированных недекрипитированных проб СК. Декрипитацию проводили при температуре выше 1 000 °C в течение 1 ч. Сульфатизацию всех исследуемых проб СК осуществляли в едином технологическом режиме ($\text{СК}:\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = 1:1$, $\tau = 2$ ч, $t = 250$ °C) с последующим водным выщелачиванием сульфатной массы при комнатной температуре.

Энергетическое воздействие на СК осуществлялось в электромагнитных аппаратах ЭМА-50 с магнитокипящим слоем (рис. 1) за счет воздействия переменного электромагнитного и постоянного магнитных полей с одновременным механическим воздействием сферических гранул из гексаферрита бария (рис. 2) или стронция. Рентгеноструктурным анализом активированных проб СК установлено, что при увеличении продолжительности электромагнитного воздействия на СК с 5 до 13 мин наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных отражений сподумена и увеличение их полуширины (от 0,127 ° θ до 0,162 ° θ). Увеличение дисперсности свидетельствует о возможной аморфизации сподумена, и, как следствие, повышается его реакционная способность.



Рис. 1. Электромагнитный аппарат ЭМА-50



Рис. 2. Магнитные гранулы гексаферрита бария для ЭМА

Механическое активирование исследуемого СК проведено на лабораторной планетарной шаровой мельнице «Активатор-4М» при следующих параметрах обработки: материал мелющих тел — сталь ШХ15СГ, диаметр мелющих тел — 5 мм, соотношение шары:СК — 6:1, ускорение мелющих тел — 80 G (800 м/с^2), время обработки — 3 мин. Рентгеноструктурным анализом было установлено уменьшение размеров областей когерентного рассеивания с 947 до 463 Å, а также повышение доли изменения энергии кристаллической решетки сподумена, что свидетельствует об его аморфизации и, по всей видимости, снижении химической устойчивости.

СВЧ-активация СК проводилась в микроволновой системе обработки рудного материала МС-10 (рис. 3, 4). Путем комплексного воздействия электромагнитных импульсов в СВЧ-диапазоне (мощность микроволнового излучения 1 000–1 500 Вт, частота излучения СВЧ-генератора 2 450–2 540 МГц) при температуре от 150 до 210 °С и давлении 5–13 атм достигнута объемная аморфизация сподумена.



Рис. 3. Микроволновая система МС-10

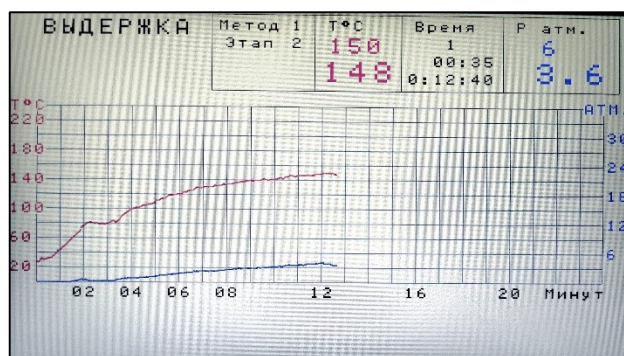


Рис. 4. Технологические кривые выхода на режим задаваемых параметров СВЧ-обработки

Проведена оценка эффективности методов предварительной активации СК путем сопоставления степени извлечения лития в раствор при сульфатизации активированных и неактивированных проб СК (таблица). Так, за 13 мин энергетического воздействия на недекрипитированный СК степень извлечения лития в сернокислый раствор повысилась с 8,3 до 30 %. Положительная динамика в показателях извлечения лития в раствор наблюдается и при сульфатизации предварительно механоактивированной пробы. За 20 мин СВЧ-обработки СК при температуре 210 °С и давлении в системе 13 атм степень извлечения лития в сернокислый раствор составляет порядка 38 %.

Результаты исследований по влиянию методов предварительной активации на показатели сернокислотного вскрытия СК

Метод предварительной активации	Выход кека, %	Содержание в кеке Li_2O , %	Извлечение в раствор Li_2O , %
Без декрипитации	98,1	3,5	8,3
Декрипитация	98,8	0,27	92,8
ЭМА-активация	98,8	2,64	30,4
Механоактивация	99,2	2,93	28,1
СВЧ-активация	91,0	2,55	38,3

Выводы

Таким образом, методами предварительной активации исследуемого СК удалось достичь частичной аморфизации α -сподумена, что позволило повысить его реакционную способность. При этом полученные показатели сульфатизации предварительно активированного СК ($E_{\text{Li}_2\text{O}} = 28,1\text{--}38,0 \%$) хоть и не позволяют говорить о возможности полного исключения стадии декрипитации, но открывают предпосылки для снижения ее температуры и продолжительности. Перспективу методов предварительной активации СК для снижения химической инертности α -сподумена следует связывать с оптимизацией режимных параметров: для энергетической и механической обработки рудного материала следует предусмотреть

дополнительные воздействия (мощные электромагнитные поля, индукционные токи и их разряды, акустические колебания, температура) с одновременным увеличением продолжительности обработки; для СВЧ-активации — значительное расширение диапазона СВЧ-колебаний, использования химически агрессивных сред в реакционной зоне СВЧ-камеры.

Список источников

1. Мировой дефицит во благо Родины [Электронный ресурс]. 2024. URL: <https://rareearth.ru/ru/pub/20240615/04400.html?ysclid=mer5xfw6b0800495547> (дата обращения: 15.07.2025).
2. Современные технологии освоения минерально-сырьевой базы лития / А. В. Курков, Е. Г. Лихникевич, С. И. Ануфриева, Т. Д. Онтоева, А. А. Рогожин, Н. А. Пермякова // Минеральное сырье. № 35. М.: ВИМС, 2018. С. 74.
3. Гинзбург А. И. Сподумен и процессы его изменения // Труды минералогического музея. 1959. Вып. 9. С. 19–52.
4. Молчанов В. И., Селезнева О. Г., Жирнов Е. Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
5. Nobuyuki M., Shoki K., Eiji M. Microwave-based extractive metallurgy to obtain pure metals: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021; 5:13–28.
6. Microwave-assisted calcination of spodumene for efficient, low-cost and environmentally friendly extraction of lithium / M. Rezaee, Sh. Han, D. Sagzhanov, B. V. Hassas, T. M. Slawewski, D. Agrawal, H. Akbari, R. Mensah-Biney // *Powder Technology*. 2022. V. 397. P. 24–28.
7. Самойлов В. И. Исследование современных и разработка перспективных методов извлечения лития из минерального сырья в технические соединения. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. 276 с.
8. Сернокислотное выщелачивание сподуменового концентрата Колмозерского месторождения / А. Г. Касиков, Е. А. Щелокова и др. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 102–106.

References

1. Mirovoi defizit vo blago Rodiny [Global deficit for the benefit of the Motherland] (In Russ.) Available at: <https://rareearth.ru/ru/pub/20240615/04400.html?ysclid=mer5xfw6b0800495547> (accessed 15.07.2025).
2. Kurkov A. V., et al. *Sovremennyye tehnologii osvoeniya mineral'no-syr'evoy bazy litiya* [Modern technologies for the development of the lithium mineral resource base]. Moscow, VIMS, 2018, 74 p. (In Russ.).
3. Ginzburg A. I. *Spodumen i processy ego izmeneniya* [Spodumen and the processes of its change]. *Trudy mineralogicheskogo muzeya* [Proceedings of the mineralogical museum], 1959, No. 9, pp. 19–52. (In Russ.).
4. Molchanov V. I. *Aktivaziya mineralov pri izmel'chenii* [Activation of minerals during grinding]. Moscow, Nedra, 1988, 208 p. (In Russ.).
5. Nobuyuki M., Shoki K., Eiji M. Microwave-based extractive metallurgy to obtain pure metals: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 5:13–28.
6. Rezaee M., et al. Microwave-assisted calcination of spodumene for efficient, low-cost and environmentally friendly extraction of lithium. *Powder Technology*, 2022, V. 397, pp. 24–28.
7. Samoilov V. I. *Issledovanie sovremennykh i razrabotka perspektivnykh metodov izvlecheniya litiya iz mineral'nogo syr'ya v tekhnicheskie soedineniya* [Research of modern and development of promising methods of lithium extraction from mineral raw materials into technical compounds]. Ust'-Kamenogorsk, Media-Al'yans, 2005, 276 p. (In Russ.).
8. Kasikov A. G., et al. *Sernokislotnoe vyschelachivanie spodumenovogo koncentrata Kolmozerskogo mestorogdeniya* [Sulfuric acid leaching of the spodumene concentrate of the Kolmozersky deposit]. *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. 102–106. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. А. Пермякова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Е. Г. Лихникевич — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник;
С. И. Ануфриева — кандидат химических наук, заведующий технологическим отделом.

Information about the authors

N. A. Permyakova — PhD in Engineering, leading researcher;
E. G. Likhnikievich — DSc (Geology and Mineralogy), Principal Researcher;
S. I. Anufrieva — PhD in Chemistry, Head of the Technology Department.

Статья поступила в редакцию 03.06.2025; одобрена после рецензирования 24.06.2025; принята к публикации 08.07.2025.
The article was submitted 03.06.2025; approved after reviewing 24.06.2025; accepted for publication 08.07.2025.

Научная статья
УДК 669.294:621.762.22'24
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Татьяна Юрьевна Прохорова²

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

¹*v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>*

²*t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>*

Аннотация

Приведены результаты исследований в области получения танталовых конденсаторных порошков магниетермическим восстановлением пентаоксида тантала. Рассмотрены различные технологические приемы для масштабирования процесса восстановления с целью получения укрупненных партий порошка. Оптимизирован температурный режим восстановления и определены условия, позволившие улучшить качество получаемого порошка.

Ключевые слова:

тантал, порошок, магниетермическое восстановление

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-2025-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0058.

Для цитирования:

Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Влияние условий восстановления на характеристики магниетермических танталовых порошков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 60–65. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010.

Original article

INFLUENCE OF REDUCTION CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM-THERMAL TANTALUM POWDERS

Veniamin M. Orlov¹, Tatiana Yu. Prokhorova²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*v.orlov@ksc.ru*

²*t.prokhorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>*

Abstract

The results of research in the field of obtaining tantalum capacitor powders by magnesium-thermal reduction of tantalum pentoxide are presented. Various technological methods for scaling the reduction process in order to obtain larger batches of powder are considered. The temperature regime of reduction is optimized and conditions that allowed us to improve the quality of the obtained powder were determined.

Keywords:

tantalum, powders, magnesium thermal reduction

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No. FMEZ-2025-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0058.

For citation:

Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Influence of reduction conditions on the characteristics of magnesium-thermal tantalum powders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 60–65. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.010.

Введение

В настоящее время конденсаторные танталовые порошки получают несколькими способами. Осколочные порошки — методом гидрирования-размола-дегидрирования, натриетермические — восстановлением гептафторотанталата калия, магниетермические — восстановлением пентаоксида тантала [1]. Существуют различные варианты ведения процесса магниетермического восстановления [2–4], но обычно используют вариант восстановления парами [5–8]. При восстановлении пентаоксида тантала парами магния одним из ограничивающих факторов является толщина восстанавливаемого слоя оксида, т. к. скорость восстановления определяется проводимостью пор в слое пентаоксида [9]. Следовательно, при переходе к получению укрупненных партий необходимо учитывать этот фактор.

Результаты

В работе использовали пентаоксид тантала Ta_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ), предварительно термообработанный на воздухе для улучшения газопроницаемости слоя загрузки в процессе восстановления.

Восстановление укрупненных партий пентаоксида тантала проводили на модельной установке, принципиальная схема которой идентична лабораторной. Реторта-реактор (рис. 1) изготовлена из нержавеющей стали 1X18H10T (внутренний диаметр — 150 мм, высота — 500 мм), нагрев осуществляется электропечью. Внутренний диаметр реакционного стакана 7–125 мм, высота — 255 мм.

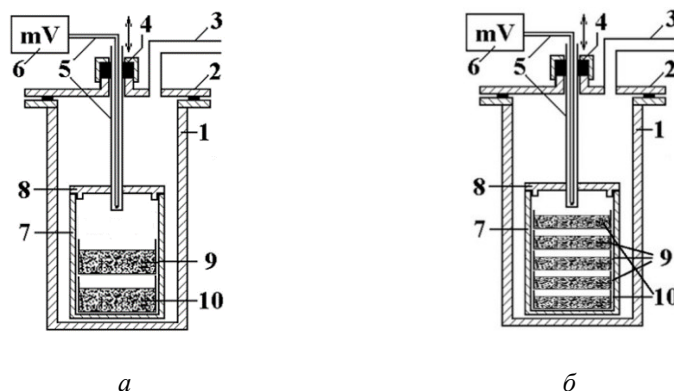


Рис. 1. Схема размещения контейнеров с пентаоксидом и магнием при восстановлении парами магния небольших количеств (а) и укрупненных партий Ta_2O_5 (б):

1 — реторта-реактор; 2 — крышка реторты; 3 — патрубок для подсоединения к вакуумной линии и заполнения аргоном; 4 — вакуумное уплотнение; 5 — термопара; 6 — термодат 13K5; 7 — реакционный стакан; 8 — крышка стакана; 9 — контейнеры с пентаоксидом тантала, 10 — контейнеры с магнием

Для восстановления Ta_2O_5 в количестве до 150 г (высота слоя Ta_2O_5 — около 3 см) использовали схему расположения контейнеров с пентаоксидом и магнием в реакционном стакане, представленную на рис. 1, а. Полное восстановление загрузки при температуре 830 °С и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа осуществлялось за 5 ч выдержки.

Тантал из реакционной массы выделяли, дважды промывая ее 15 %-м раствором HNO_3 в течение 90 мин, затем водой до нейтральной реакции. Полученный порошок сушили при 85 °С на воздухе.

При увеличении массы восстанавливаемого материала до 300 г устанавливали еще один контейнер с Ta_2O_5 . Длительность выдержки увеличивали до 6 ч. При этом в верхней чашке часто часть Ta_2O_5 оставалась невосстановленной. В реакционной массе визуально наблюдались белые включения, представляющие собой по данным РФА Ta_2O_5 . Кроме того, порошки тантала из верхней и нижней чашки отличались по своим характеристикам (рис. 2, табл. 1, №№ 1–4).

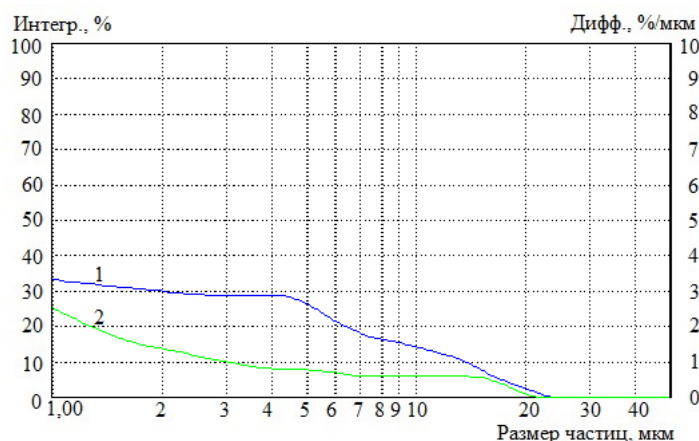


Рис. 2. Распределение масс частиц по размерам в порошке № 1 (табл. 1):
1 — из нижнего контейнера; 2 — из верхнего контейнера

Была исследована возможность улучшения качества порошка тантала при такой же загрузке за счет изменения схемы расположения контейнеров. В реакционном стакане размещали 5 контейнеров, расположив контейнеры с магнием снизу и поверх 3 контейнеров с пентаоксидом (см. рис. 1, б). Загрузка пентаоксида в контейнер составляет 100 г Ta_2O_5 при высоте слоя около 2 см. Увеличение площади испарения магния и уменьшение толщины слоя пентаоксида могли способствовать сокращению длительности процесса восстановления.

Таблица 1

Характеристики танталовых порошков укрупненных партий,
полученных при разном расположении контейнеров с Ta_2O_5

№ п/п	Положение контейнера с Ta_2O_5	$S, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\gamma, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\text{C}_\text{O}, \%$
1 контейнер с Mg (внизу)				
1	Верх	9,3	2,51	1,9
	Низ	5,8	2,32	1,4
2	Верх	13,4	1,44	6,5
	Низ	10,0	1,58	2,8
3	Верх	5,1	1,17	1,3
	Низ	3,8	1,26	0,9
4	Верх	7,6	1,44	1,7
	Низ	6,3	1,53	1,3
2 контейнера с Mg — внизу и вверху				
5	Верх	5,4	1,35	1,2
	Середина	5,3	1,46	1,2
	Низ	5,5	1,45	1,2
6	Верх	4,3	1,42	1,3
	Середина	4,3	1,36	1,2
	Низ	4,4	1,38	1,3

Примечание. S, γ — удельная поверхность и насыпная плотность порошка; C_O — содержание кислорода в порошке.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных (№№ 5, 6), при новой схеме размещения танталовые порошки во всех трех контейнерах имели одинаковую удельную поверхность и близкий гранулометрический состав (рис. 3). Таким образом, за один цикл восстанавливали 300 г Ta_2O_5 , получив при этом в каждом контейнере идентичный по характеристикам порошок.

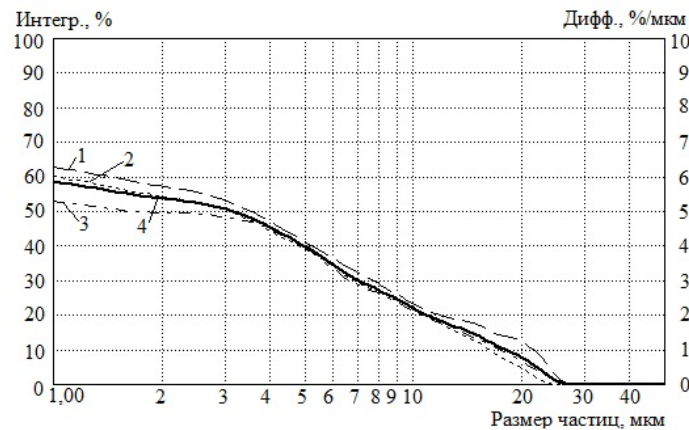


Рис. 3. Распределение масс частиц по размерам в порошке № 5 (см. табл. 1):
1, 2, 3 — из нижнего, среднего и верхнего контейнеров соответственно; 4 — кривая среднего результата

С целью сокращения времени восстановления укрупненных партий пентаоксида тантала был проведен ряд экспериментов, в которых меняли скорость испарения магния в процессе восстановления изменением температуры.

На начальной стадии, чтобы избежать чрезмерного локального повышения температуры, в течение 1 ч поддерживали температуру 820 °С при остаточном давлении аргона 5 кПа. Затем для ускорения подачи паров магния в зону реакции температуру поднимали до 880 °С и делали выдержку 1 ч. Затем температуру снижали до 830 °С и для обеспечения полного восстановления делали выдержку в течение 1–2 ч. Снижение скорости испарения магния на завершающей стадии восстановления позволило существенно снизить потери магния из реактора. Полноту восстановления контролировали по содержанию магния в порошке (C_{Mg}), так как в процессе восстановления оксид магния может взаимодействовать с Ta_2O_5 с образованием танталатов магния, что приводит к повышенному содержанию Mg в случае неполного восстановления. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Восстановление Ta_2O_5 в 3 этапа

№ п/п	Время выдержки на заключительном этапе, ч	Количество контейнеров		Позиция контейнеров с Ta_2O_5	C_{Mg} , %
		Mg	Ta_2O_5		
1	1	1	2	Верх	0,0075
				Низ	0,0080
2	1	2	3	Верх	0,0020
				Середина	0,0220
				Низ	0,0020
3	2	1	2	Верх	0,0020
				Низ	0,0020
4	2	1	3	Верх	0,0240
				Середина	0,0030
				Низ	0,0020
5	2	2	3	Верх	0,0008
				Середина	0,0008
				Низ	0,0009

Визуально присутствие невосстановленного Ta_2O_5 не наблюдалось уже при выдержке на заключительном этапе в течение 1 ч. При этом, как видно из приведенных данных (см. табл. 2),

содержание Mg в порошках тантала существенно различается в зависимости от расположения и количества контейнеров. Так, в случае, когда восстанавливали Ta_2O_5 в 3-х контейнерах (2 контейнера с магнием), содержание Mg в танталовом порошке из среднего контейнера было на порядок больше, чем в порошке из нижнего и верхнего контейнеров. При увеличении времени выдержки на последнем этапе до 2 ч в случае загрузки одного контейнера с магнием и двух контейнеров с Ta_2O_5 содержание Mg в порошке снизилось в 4 раза (см. № 1 и 3 табл. 2). В этих условиях при восстановлении трех контейнеров с Ta_2O_5 (высота слоя — 2 см) одного контейнера с Mg недостаточно: содержание Mg в порошке из верхнего контейнера было на порядок больше, чем из нижнего и среднего (№ 4, табл. 2). Это является следствием высокой скорости поглощения паров магния в ходе реакции. Пары магния поступают в достаточном количестве в верхний контейнер с пентаоксидом только после восстановления основной массы Ta_2O_5 в нижнем контейнере. Размещение над контейнерами с Ta_2O_5 второго контейнера с Mg решает эту проблему. В таких условиях восстановления — 820 °C, 5 кПа, 1 ч, 880 °C, 1 ч, 830 °C, 2 ч — были получены порошки с содержанием магния менее 0,001 %, что в 2–3 раза меньше, чем допустимое в производимых зарубежными фирмами танталовых магниетермических конденсаторных порошках. Предлагаемый температурный режим позволил сократить время восстановления на 30 %.

Выводы

Изменение расположения магния и увеличение в 2 раза площади его испарения, а также уменьшение слоя загрузки Ta_2O_5 способствовало получению близкого по характеристикам порошка во всем объеме загрузки.

Регулирование скорости испарения магния за счет изменения температурного режима восстановления (820 °C, 1 ч, 880 °C, 1 ч, 830 °C, 2 ч) позволило сократить время восстановления на 30 %.

Список источников

1. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications*, Springer International Publishing AG 2018, 120 p.
2. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., and Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame*. 2003. V. 135, № 4. P. 539–545.
3. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы*. 2010. № 3. С. 18–23.
4. Lee Y.-K., Sim J.-J., Byeon J.-S. et al. Production of High-Purity Tantalum Metal Powder for Capacitors Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Arch. Metall. Mater.* 2021. V. 66, № 4. P. 935–939.
5. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. Paper 105620.
6. Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Symposium Proceedings*, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. 2009. P. 209–212.
7. Hwang S. M. Wang J. P., and Lee D. W. Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals*. 2019. V. 9, № 2. Paper 205.
8. Luidold S. and Ressel R. Tantalum and niobium powders for electrolytic capacitors // *Proc. Eur. Metallurgical Conf. EMC 2009*, Innsbruck, 2009. https://www.researchgate.net/publication/2821_78350_Tantalum_and_niobium_powders_for_electrolytic_capacitors (дата обращения: 20.05.2025).
9. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Сухоруков В. В. Магниетермическое восстановление пентаоксида тантала // *Перспективные материалы*. 2011. № 13. С. 231–237.

References

1. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications*, Springer International Publishing AG 2018, 120 p.
2. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., and Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder. *Combust. Flame*, 2003, vol. 135, no. 4, pp. 539–545.
3. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium-Thermic Reduction of Tantalum Oxide by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Russain Metallurgy (Metally)*, 2010, no. 5, pp. 384–388. (In Russ.).

4. Lee Y.-K., Sim J.-J., Byeon J.-S. et al. Production of High-Purity Tantalum Metal Powder for Capacitors Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Arch. Metall. Mater.*, 2021, vol. 66, no. 4, pp. 935–939.
5. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2021, vol. 100, Paper 105620.
6. Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders. *CARTS Symposium Proceedings, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida*, 2009, pp. 209–212.
7. Hwang S. M., Wang J. P., and Lee D. W. Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, Paper 205. DOI: 10.3390/MET9020205.
8. Luidold S. and Ressel R. Tantalum and niobium powders for electrolytic capacitors. *Proc. Eur. Metallurgical Conf. EMC 2009, Innsbruck*, 2009. https://www.researchgate.net/publication/2821_78350_Tantalum_and_niobium_powders_for_electrolytic_capacitors (accessed 20.05.2025).
9. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Sukhorukov V. V. Magniyetermicheskoye vosstanovleniye pentaoksida tantala. *Perspektivnyye materialy*, 2011, no. 13, pp. 231–237. (In Russ.).

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Т. Ю. Прохорова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

T. Yu. Prokhorova — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.

Научная статья
УДК 661.8*062.1:669.267:661.665.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ХРОМА РЕАКЦИЕЙ ХРОМА С ГЕКСАНОМ

Валерий Николаевич Колосов¹, Марина Николаевна Мирошниченко²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Аннотация

Исследован процесс получения порошка карбидов хрома при использовании в качестве прекурсора порошка хрома, а в качестве источника углерода — паров гексана. В температурном интервале 700–800 °С получены порошки трех стабильных карбидов хрома: Cr₃C₂, Cr₇C₃ и Cr₂₃C₆. Средние размеры кристаллитов карбидов хрома находятся в интервале 28–42 нм. Кривые адсорбции порошков полученных карбидов соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Ключевые слова:

карбид, хром, гексан

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0058.

Для цитирования:

Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н. Получение порошков карбидов хрома реакцией хрома с гексаном // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 66–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011.

Original article

OBTAINING POWDERS OF CHROMIUM CARBIDES BY THE REACTION OF CHROMIUM WITH HEXANE

Valery N. Kolosov¹, Marina N. Miroshnichenko²

^{1,2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.kolosov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4749-263X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Abstract

The process of obtaining chromium carbide powder using chromium powder as a precursor and hexane vapor as a carbon source was studied. Powders of three stable chromium carbides were obtained in the temperature range of 700–800 °C: Cr₃C₂, Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆. The average crystallite sizes of chromium carbides are in the range of 28–42 nm. The adsorption curves of the powders of the obtained carbides correspond to type IV according to IUPAC. They are distinguished by the presence of a hysteresis loop and are typical of materials with a mesoporous structure.

Keywords:

carbide, chromium, hexane

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0058.

For citation:

Kolosov V. N., Miroshnichenko M. M. Obtaining powders of chromium carbides by the reaction of chromium with hexane // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 66–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.011.

Введение

Основными особенностями фазовой диаграммы системы хром — углерод являются поле жидкой фазы, которое простирается при 2 000 °С от 0 до ~44 ат. %, и наличие трех термодинамически стабильных фаз: Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , и Cr_7C_3 [1]. Наиболее высокотемпературный карбид Cr_3C_2 имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Pmna*). Благодаря такой структуре он имеет высокую твердость, хорошую прочность и высокий модуль Юнга. Кроме того, карбид Cr_3C_2 обладает высокой коррозионной стойкостью, является химически стабильным и имеет наиболее высокую стойкость к окислению при высокой температуре среди карбидов тугоплавких металлов [2]. Карбид Cr_{23}C_6 имеет кубическую структуру (пр. гр. *Fm3m*), которую можно описать как NaCl-подобную упаковку хромовых кубов и кубооктаэдров [3]. Материалы с такой структурой проявляют хорошие магнитные свойства, и поэтому они являются перспективными для создания магнитных устройств. Карбид Cr_7C_3 является важным компонентом хромистых сталей, высоколегированных чугунов и других конструкционных материалов. Он имеет две модификации кристаллической структуры, зависящие от условий получения [4]. При низких температурах обычно формируется гексагональная структура (пр. гр. *P63mc*), а при высоких температурах образуется орторомбическая структура (пр. гр. *Pmna*).

Традиционным методом получения карбидов хрома является метод науглероживания оксида хрома твердым углеродом [5]. При этом обычно требуется температура 1 300–1 600 °С и длительное время науглероживания. Метод является энергоемким, а размеры частиц карбидов находятся на уровне десятков микрон. Для получения мелкодисперсных порошков карбидов хрома используют самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимический синтез, температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидов хрома смесями водорода и легких углеводородов, газо-восстановительную цементацию и др. Каждый из способов наряду с достоинствами имеет определенные недостатки с точки зрения технологичности, стоимости и качества конечного продукта. Недостатком механохимического синтеза является длительное потребление энергии. СВС предполагает быстрый процесс и основан на системах, способных реагировать экзотермически при воспламенении и поддерживать реакции, образуя волну горения. При получении карбида методом ТПВ необходимо контролировать много параметров процесса и использовать сжатые горючие и взрывоопасные газы. Ранее была показана возможность получения карбидов вольфрама, этанола, тантала и ниобия науглероживанием порошков соответствующих металлов продуктами пиролиза органических жидкостей (ОЖ): ацетона и толуола [6–8]. По сравнению с синтезом карбидов твердофазной реакцией с углеродом, при использовании в качестве источника углерода ОЖ температура процесса может быть значительно снижена. Способ является простым и безопасным.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения карбидов хрома науглероживанием порошка хрома с использованием в качестве ОЖ гексана (C_6H_{14}), который является доступным реагентом и легко транспортируется.

Материалы и методы

В качестве прекурсора использовали мезопористые порошки хрома, полученные магниетермическим восстановлением хроматов [9]. Удельная поверхность прекурсоров составляла 10–30 м²·г⁻¹. Источник углерода — C_6H_{14} «ч.». Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Она представляет собой кварцевую трубку-реактор 4, в которую помещают кварцевую лодочку с порошком хрома 6. Аргон («в/ч»), несущий пары гексана в зону реакции, подается из баллона через трубопровод 2. Процесс науглероживания металлов вели при температуре (*T*) 700–800 °С в течение времени (*t*) 1–4 ч. Масса прекурсора составляла 0,5 г. Порошок науглероживаемого металла нагревали в проточной атмосфере аргона (40 см³·мин⁻¹) до температуры науглероживания, а затем поток аргона направляли в колбу с жидким гексаном. Скорость потока аргона в процессе науглероживания составляла 60 см³ мин⁻¹. Температуру гексана поддерживали на уровне 10–12 °С. При этом парциальное давление его пара составляло 10,3–11,4 кПа. Непосредственными источниками углерода были легкие углеводородные газы: метан (CH_4), этан (C_2H_6) и этилен (C_2H_4), которые являются основными продуктами разложения гексана при температурах науглероживания [10].

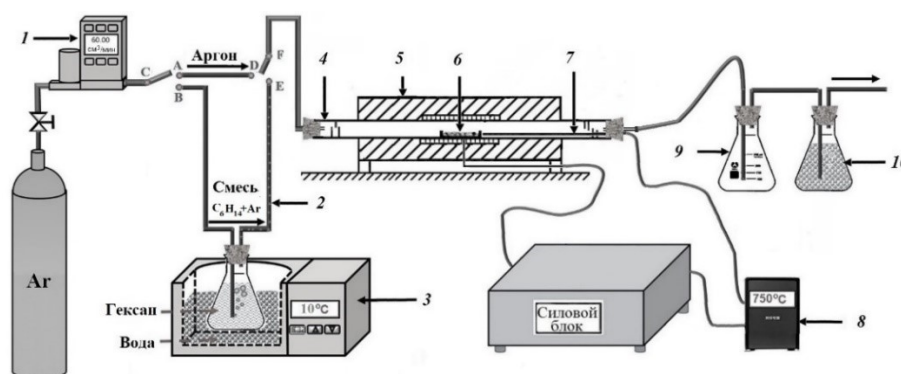


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 — ротаметр; 2 — трубопровод гексана; 3 — термостат для гексана;
4 — трубка-реактор; 5 — трубчатая печь; 6 — кварцевый тигель; 7 — термопара;
8 — термодат; 9 — буферная емкость; 10 — водяной затвор

Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2022. Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, параметры пористости — методом ВЈН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Размер кристаллитов порошков определяли рентгеновским методом по формуле Шерера.

Результаты

При использовании в качестве источника углерода гексана происходило полное превращение металла в карбиды. В зависимости от условий процесса были получены все три термодинамически стабильные карбидные фазы хрома (рис. 2). Однако в качестве однофазного продукта формируется только карбид состава Cr_3C_2 (см. рис. 2, дифрактограмма 3).

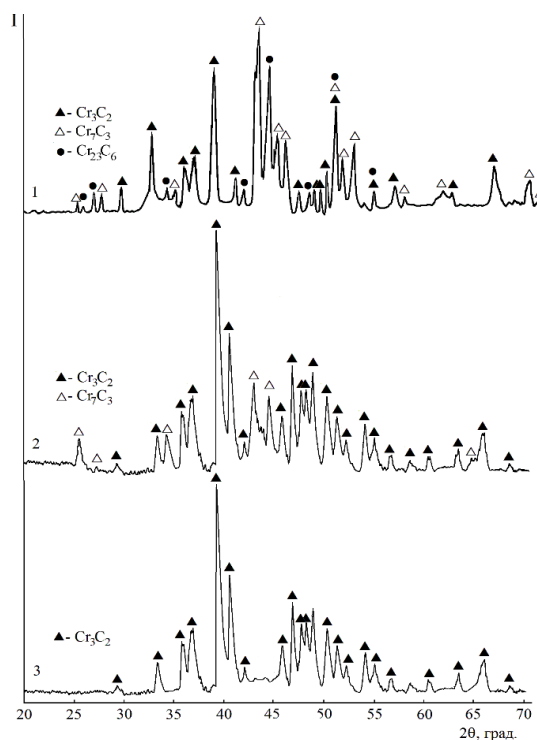


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов реакций, после науглероживания порошка хрома.
Температура, °C: 1 — 700; 2 — 750; 3 — 800; $t = 4$ ч

Исследовано влияние температуры науглероживания на размер кристаллитов d , полученных карбидов (табл. 1–3).

Таблица 1

Расчетные значения размера кристаллитов трехфазного продукта реакции
(температура науглероживания 700 °С)

Cr ₂₃ C ₆				Cr ₇ C ₃				Cr ₃ C ₂			
hkl	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	I/I_0	β , град	d , нм
222	12	29,0	19,0	150	33	0,3134	28,1	111	53	0,2647	32,9
333	29	45,2	18,6	112	46	0,3311	26,9	112	54	0,2805	31,7
440	44	48,6	18,2	151	76	0,3187	28,1	023	100	0,2767	32,3
442	12	51,0	17,8	222	24	0,3354	27,3	131	51	0,2715	33,1
622	20	56,2	20,5	260	16	0,3462	26,8	113	29	0,2810	32,8

Таблица 2

Расчетные значения размера кристаллитов двухфазного продукта реакции
(температура науглероживания 750 °С)

Cr ₇ C ₃					Cr ₃ C ₂				
hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм	hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм
150	39,2	33	0,2743	32,1	111	35,4	52	0,2426	35,9
112	42,6	46	0,2757	32,3	112	42,1	54	0,2456	36,2
151	44,2	100	0,2626	34,1	023	43,6	100	0,2351	38,0
222	50,2	24	0,2760	33,2	131	45,2	51	0,2469	36,4
260	52,1	16	0,2741	33,7	113	51,7	29	0,2457	37,5

Таблица 3

Расчетные значения размера кристаллитов однофазного продукта реакции Cr₃C₂
(температура науглероживания 800 °С)

hkl	2θ , град	I/I_0	β , град	d , нм
111	35,4	53	0,2088	41,7
112	42,1	56	0,2106	42,2
023	43,6	100	0,2031	44,0
131	45,2	51	0,2150	41,8
113	51,7	29	0,2129	43,3

Из данных, приведенных в таблицах, видно, что наблюдается хорошая сходимость величин d для отражений с кристаллографическими индексами, интенсивность I/I_0 которых превышает 15. При наличии в образце нескольких карбидных фаз наименьший размер кристаллитов имеет карбид Cr₂₃C₆, содержащий наименьшее количество углерода, а наибольший размер кристаллитов — Cr₃C₂. При повышении температуры науглероживания происходит увеличение значений d . Для температур науглероживания 700, 750 и 800 °С усредненные по различным индексам hkl размеры кристаллитов карбида Cr₃C₂ составили соответственно 32 ± 1 , 37 ± 1 и 42 ± 2 нм.

Кривые адсорбции порошков карбидов, полученных с использованием гексана, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Удельная поверхность порошков карбидов составила $12\text{--}20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Средние размеры кристаллитов карбидов хрома находятся в интервале 28–42 нм.

Значения параметров кристаллической решетки для полученных карбидов хрома не зависят от температуры науглероживания. В пределах ошибок измерений они близки к табличным значениям (табл. 4).

Таблица 4

Параметры кристаллических решеток карбидов хрома

Идентификация карбида в базе PDF-4 ICPDS-ICCD	Химическая формула	Параметры кристаллической решетки					
		a, Å		b, Å		c, Å	
		таблич.	экспер.	таблич.	экспер.	таблич.	экспер.
01-036-1482	Cr ₃ C ₂	2,855	2,851 ± 0,005	9,252	9,265 ± 0,005	6,961	6,966 ± 0,005
01-072-6214	Cr ₇ C ₃	7,015	7,022 ± 0,005	12,153	12,159 ± 0,005	4,532	4,528 ± 0,005
01-079-5582	Cr ₂₃ C ₆	10,655	10,657 ± 0,003	—	—	—	—

Выводы

1. При температуре 700–800 °С с использованием в качестве источника углерода газов, образующихся при пиролизе гексана, показана возможность получения порошков трех термодинамически стабильных карбидных фаз хрома: Cr₃C₂, Cr₂₃C₆, и Cr₇C₃. Удельная поверхность порошков карбидов составляет 12–20 м²·г⁻¹. Средние размеры кристаллитов, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 10–16 нм.

2. По сравнению с традиционным методом синтеза карбидов путем твердофазных реакций с углеродом температура процесса снижена на 800–900 °С. По отношению к методам получения карбидов тантала и ниобия с использованием сжатых горючих газов способ является более простым и безопасным.

Список источников

1. Venkatraman M., Neumann J. P. The C-Cr (carbon-chromium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990. Vol. 11. P. 152–159.
2. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanoparticles by the carbonization of the precursor // *Int. J. Refract Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 614–617.
3. Bowman A. L., Arnold G. P., Storms E. K., Nereson N. G. The crystal structure of Cr₂₃C₆ // *Acta Crystallogr.* 1972. Vol. B28. P. 3102–3103.
4. Rouault M. A., Herpin M. P., Fruchart M. R. Crystallographic study of carbides Cr₇C₃ and Mn₇C₃ // *Ann. Chim. Paris* 1970. Vol. 5. P. 461–470.
5. Tulhoff H. Carbides. Metal like carbides of industrial importance. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000.
6. Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. Production of tungsten carbide powder by the reaction of tungsten with ethanol // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1942. P. 012009.
7. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the synthesis of tantalum-carbide powder by the reaction of tantalum with toluene // *Nanobiotechnology Reports*. 2022. Vol. 17. P. 507–513.
8. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the fabrication of niobium-carbide powders by the reaction of niobium with acetone // *Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18. P. S48–S54.
9. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders // *Inorganic materials*. 2021. Vol. 57. P. 130–135.
10. Singla G., Singh K., Pandey O. P. Synthesis of carbon coated tungsten carbide nano powder using hexane as carbon source and its structural, thermal and electrocatalytic properties // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. Vol. 40. P. 5628–5637.

References

1. Venkatraman M., Neumann J. P. The C-Cr (carbon-chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, pp. 152–159.
2. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanoparticles by the carbonization of the precursor. *Int. J. Refract Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 614–617.
3. Bowman A. L., Arnold G. P., Storms E. K., Nereson N. G. The crystal structure of Cr₂₃C₆. *Acta Crystallogr.*, 1972, vol. B28, pp. 3102–3103.
4. Rouault M. A., Herpin M. P., Fruchart M. R. Crystallographic study of carbides Cr₇C₃ and Mn₇C₃. *Ann. Chim. Paris*, 1970. vol. 5, pp. 461–470.
5. Tulhoff H. *Carbides. Metal like carbides of industrial importance*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.

6. Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. Production of tungsten carbide powder by the reaction of tungsten with ethanol. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, Vol. 1942, p. 012009.
7. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the synthesis of tantalum-carbide powder by the reaction of tantalum with toluene. *Nanobiotechnology Reports*, 2022, vol. 17, pp. 507–513.
8. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. On the fabrication of niobium-carbide powders by the reaction of niobium with acetone. *Nanobiotechnology Reports*, 2023, vol. 18, pp. S48–S54.
9. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders. *Inorganic materials*, 2021, vol. 57, pp. 130–135.
10. Singla G., Singh K., Pandey O. P. Synthesis of carbon coated tungsten carbide nano powder using hexane as carbon source and its structural, thermal and electrocatalytic properties. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, vol. 40, pp. 5628–5637.

Информация об авторах

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

М. Н. Мирошнichenko — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. N. Kolosov — DSc (Engineering), Principal Researcher;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 21.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 21.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Научная статья
УДК 549.6:547.1:544.4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012

ВЛИЯНИЕ МЕЖСЛОЕВОГО КАТИОНА В СТРУКТУРЕ ТИТАНОСИЛИКАТА АМ-4 НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ 1-МЕТОКСИ-2-ПРОПАНОЛА ИЗ МЕТАНОЛА И ПРОПИЛЕНОКСИДА

**Иван Андреевич Лукоянов¹, Галина Олеговна Калашникова²,
Мария Николаевна Тимофеева³, Валентина Николаевна Панченко⁴**

^{1, 3, 4}Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

^{1, 2}Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный
центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

¹lukoyanov@catalysis.ru

²galka27_89@mail.ru

³timofeeva@catalysis.ru

⁴panchenko@catalysis.ru

Аннотация

Приведены результаты влияния замещения Na в каркасном титаносиликате (АМ-4) с выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры на катионы Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Rb⁺ на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида в условиях СВЧ-нагрева. Методами рентгенофазового анализа и спектральными методами (ИКС, ЭСДО) показано, что замещение катиона Na не влияет на структурные характеристики. Обнаружена связь между активностью в реакции получения 1-метокси-2-пропанола и основностью катализатора. Наибольшей активностью обладает Cs-АМ-4.

Ключевые слова:

каркасный титаносиликат АМ-4, 1-метокси-2-пропанол, пропилен оксид, метанол

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»» FWUR-2024-0035 и государственного задания ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН FMEZ 2025-0051.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FWUR-2024-0035 и № FMEZ 2025-0051.

Для цитирования:

Влияние межслоевого катиона в структуре титаносиликата АМ-4 на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида / И. А. Лукоянов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 72–75. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012.

Original article

EFFECT OF THE INTERLAYER CATION IN THE AM-4 TITANOSILICATE STRUCTURE ON CATALYTIC PROPERTIES IN THE SYNTHESIS OF 1-METHOXY-2-PROPANOL FROM METHANOL AND PROPYLENE OXIDE

Ivan A. Lukoyanov¹, Galina O. Kalashnikova², Maria N. Timofeeva³, Valentina N. Panchenko⁴

^{1, 3, 4}Boraskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^{1, 2}Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center RAS, Apatity, Russia

¹lukoyanov@catalysis.ru

²galka27_89@mail.ru

³timofeeva@catalysis.ru

⁴panchenko@catalysis.ru

Abstract

This study investigates the effects of Na⁺ substitution with Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, and Rb⁺ cations in layered framework titanosilicate AM-4 on its catalytic performance in microwave-assisted synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide. Structural characterization by XRD and spectroscopy (IR, EPR) confirmed the preservation of the framework upon cation exchange. The catalytic activity was found to correlate with material basicity, with Cs-AM-4 demonstrating superior performance.

Keywords:

framework titanosilicate AM-4, 1-methoxy-2-propanol, propylene oxide, methanol

Acknowledgments:

This work was carried out within the state assignment of the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (FWUR-2024-0035) and the state assignment of the Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center RAS (FMEZ 2025-0051).

Funding:

State research assignments No. FWUR-2024-0035 and No. FMEZ 2025-0051.

For citation:

Effect of the interlayer cation in the AM-4 titanosilicate structure on catalytic properties in the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide / I. A. Lukoyanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 72–75. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012.

Введение

1-метокси-2-пропанол (II) представляет собой важное соединение класса метиловых эфиров пропиленгликоля, которое широко применяется в химической промышленности в качестве универсального растворителя для лакокрасочных материалов, клеевых составов и печатных красок, а также как промежуточный продукт для синтеза различных органических соединений [1]. Его промышленное значение обусловлено существенно более низкой токсичностью и уменьшенным воздействием на окружающую среду по сравнению с традиционными растворителями [2].

1-метокси-2-пропанол получают путем каталитического алкоголиза пропиленоксида метанолом в присутствии гомогенных основных катализаторов (NaOH, Na₂CO₃ и др.) (рис. 1), для которых характерны ряд существенных ограничений, включая низкую селективность процесса, образование значительного количества побочного продукта — 2-метокси-1-пропанола (I) — и сложность отделения продукта (II) от реакционной массы. В связи с этим особый интерес представляет поиск альтернативных гетерогенных каталитических систем, способных обеспечить высокую эффективность синтеза целевого продукта.

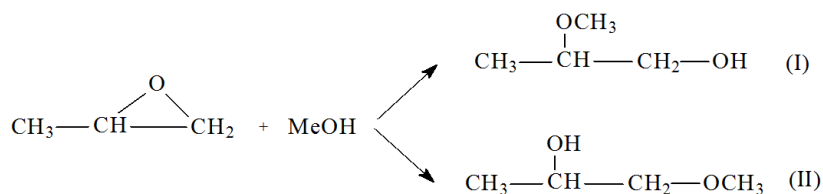


Рис. 1. Реакция между пропиленоксидом с метанолом

Ранее нами была показана возможность использования каркасного титансиликата (AM-4) с выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры, синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита в качестве гетерогенного катализатора для данной реакции [3]. Было показано, что активность реакции зависит от основности AM-4, обработанного 0,0625–0,25 М HNO₃. С увеличением основности наблюдается рост активности катализатора. В данной работе предложен новый способ формирования основных центров на поверхности AM-4 путем замещения катионов Na.

Целью данной работы являлось исследование влияния замещения катиона Na на Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Rb⁺ на физико-химические и каталитические свойства AM-4.

Результаты

Пропитками водными растворами LiCl, CsCl, RbCl, ZnSO₄, SrCl₂ образца Na-AM-4 были получены образцы M-AM-4 (где M = Li, Zn, Cs, Sr, Rb), которые были изучены комплексом физико-химических методов (РФА, ИКС, ЭСДО). Физико-химические исследования показали, что замена катионов Na⁺ не вызывает изменений параметров кристаллической решетки.

Каталитические свойства M-AM-4 образцов изучали в реакции синтеза (II) при мольном отношении MeOH/PO, равном ≈ 8, 2,8 мас. % катализатора (в расчете на массу PO) при 90 °С в течение 4 ч с использованием СВЧ-системы “PreeKem Nova 2S”. Согласно полученным данным, в присутствии всех изученных материалов селективность реакции по (II) не зависела от природы обменного катиона и составляла 88–92 %.

Природа обменного катиона влияла на каталитическую активность A_M (ммоль/ммоль), которая рассчитывалась по формуле (1).

$$A_M = (\Delta PO) / M_{\text{количество}}, \quad (1)$$

где ΔPO — количество превращенного РО (ммоль); $M_{\text{количество}}$ — содержание обменного катиона (ммоль). Полученные данные показывают, что величина A_M снижается в рядах:

для M^+ : Cs-AM-4 > Rb-AM-4 > Na-AM-4 > Li-AM-4;

для M^{2+} : Sr-AM-4 > Zn-AM-4.

Стоит отметить, что данные ряды коррелируют с изменением ионного радиуса катиона (рис. 2).

Известно [3], что активности образцов AM-4 обусловлены изменением кислотно-основных характеристик катионов. Для количественной оценки этих свойств образцов M-AM-4 была использована шкала электроотрицательности катионов по Полингу (χ_i). Как видно из рис. 2, Б, увеличение электроотрицательности катионов (χ_i) приводит к снижению каталитической активности (A_M).

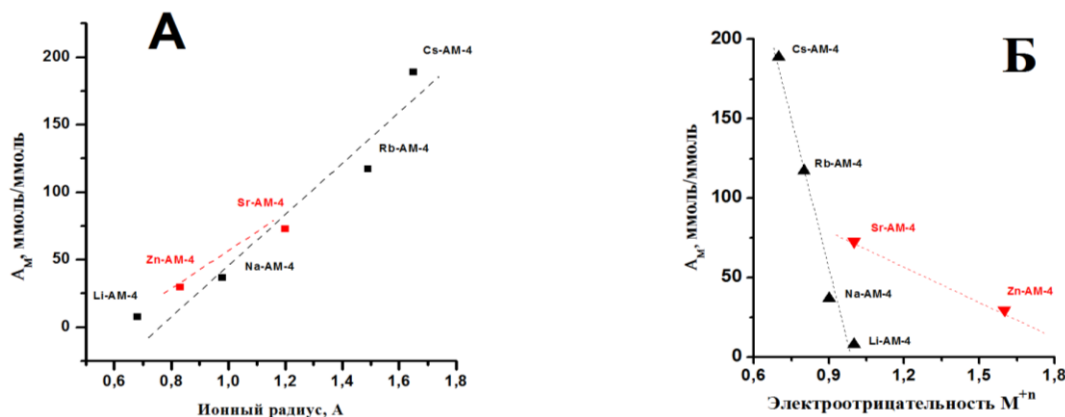


Рис. 2. Корреляция между ионным радиусом обменного катиона M^+ , M^{2+} и активностью образцов M-AM-4 (А); электроотрицательностью обменного катиона и активностью образцов M-AM-4 (Б)

Согласно данным ИК-спектроскопии основность образцов, измеренная с применением $CDCl_3$ в качестве молекулы зонда, уменьшается в следующей последовательности:

Cs-AM-4 (914 кДж/моль) > Rb-AM-4 (891 кДж/моль) > Na-AM-4 (864 кДж/моль);

Sr-AM-4 (893 кДж/моль) > Zn-AM-4 (890 кДж/моль).

Изменение силы основных центров коррелируют с изменением активности образцов M-AM-4.

Выводы

Проведенные исследования показали, что замещение обменных катионов Na в AM-4 на катионы Li^+ , Zn^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Rb^+ не влияет на структурные характеристики образцов и приводит к образованию поверхностных сильных основных центров. Каталитические свойства M-AM-4 в реакции получения (II) зависят от силы основных центров. С увеличением силы основных центров активность катализаторов M-AM-4 возрастает.

Список источников

1. Chen S., Liu R., Li Y., Zhang R., Zhao C., Tang H., Zhang S. Relationship of basicity and hydrogen bond properties of ionic liquids with its catalytic performance: Application to synthesis of propylene glycol methyl ether // Catal. Commun. 2017. V. 96. P. 69–73.

2. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Matrosova M. M., Andreev A. S., Tsybulya S. V., Gil A., Vicente M. A. Factors affecting the catalytic performance of Zr, Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, No. 35. P. 13565–13574.
3. Timofeeva M. N., Kurchenko J. V., Kalashnikova G. O., Panchenko V. N., Nikolaev A. I., Gil A. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from propylene oxide and methanol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 587. P. 117240.

References

1. Chen S., Liu R., Li Y., Zhang R., Zhao C., Tang H., Zhang S. Relationship of basicity and hydrogen bond properties of ionic liquids with its catalytic performance: Application to synthesis of propylene glycol methyl ether. *Catal. Commun.*, 2017, vol. 96, pp. 69–73.
2. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Matrosova M. M., Andreev A. S., Tsybulya S. V., Gil A., Vicente M. A. Factors affecting the catalytic performance of Zr, Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 35, pp. 13565–13574.
3. Timofeeva M. N., Kurchenko J. V., Kalashnikova G. O., Panchenko V. N., Nikolaev A. I., Gil A. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from propylene oxide and methanol. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2019, vol. 587, p. 117240.

Информация об авторах

И. А. Лукоянов — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Г. О. Калашникова — кандидат технических наук, заведующая лабораторией;
М. Н. Тимофеева — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
В. Н. Панченко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

I. A. Lukoyanov — PhD (Chemistry), Researcher;
G. O. Kalashnikova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
M. N. Timofeeva — DSc (Chemistry), Leading Researcher;
V. N. Panchenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.07.2025; одобрена после рецензирования 22.07.2025; принята к публикации 05.08.2025.
The article was submitted 01.07.2025; approved after reviewing 22.07.2025; accepted for publication 05.08.2025.

Научная статья
УДК 552.3
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.013

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОДЫ ГАББРО

**Екатерина Ивановна Бербекова¹, Владимир Александрович Кренев²,
Елена Николаевна Печёнкина³, Сергей Викторович Фомичев⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Москва, Россия

¹ekaterinaberbekova@yandex.ru

²krenev@igic.ras.ru

³pechenkina@igic.ras.ru

⁴fomichev@igic.ras.ru

Аннотация

Получены лабораторные образцы путем смешения двух фракций измельченной породы габбро с разным размером частиц в соотношении крупная/мелкая = 1/10 и рубленых базальтовых волокон в количестве 8 % мас. от исходной массы смеси. В качестве связующего компонента использовалось калиевое жидкое стекло. Полученную массу помещали в пресс-форму с последующим прессованием и формированием заготовок. Спеченные образцы имели форму цилиндра размером $h \times d = 10 \times 10$ мм. Для всех образцов определены: пикнометрическая плотность, твердость по Бринеллю, пределы прочности и текучести при сжатии, остаточная деформация.

Ключевые слова:

базальтовые волокна, магматические породы, каменная керамика, композитный материал

Финансирование:

исследование выполнено в рамках коллаборации ARIADNA при комплексе NICA по теме государственного задания ИОНХ РАН «Решение актуальных задач с использованием пучков заряженных частиц комплекса NICA» (рег. № 124110600054-0).

Для цитирования:

Влияние температурного режима термообработки на механические свойства композитного материала из породы габбро / Е. И. Бербекова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 76–79. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.013.

Original article

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE REGIME OF HEAT TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL MADE OF GABBRO ROCK

Ekaterina I. Berbekova¹, Vladimir A. Krenev², Elana N. Pechenkina³, Sergey V. Fomichev⁴

^{1–4}N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹ekaterinaberbekova@yandex.ru

²krenev@igic.ras.ru

³pechenkina@igic.ras.ru

⁴fomichev@igic.ras.ru

Abstract

Laboratory samples were obtained by mixing two fractions of crushed gabbro rock with different particle sizes in the ratio coarse/fine = 1/10 and chopped basalt fibers in the amount of 8 % by weight from the initial mass of the mixture. Potassium liquid glass was used as a binding component. The resulting mass was placed in a mold, followed by pressing and forming blanks. The sintered samples had the shape of a cylinder measuring $h \times d = 10 \times 10$ mm. The following parameters were determined for all samples: pycnometric density, Brinell hardness, compressive strength and yield strength, and residual deformation.

Keywords:

basalt fibers, igneous rocks, stone ceramics, composite material

Funding:

This study is performed within the ARIADNA Collaboration operating under the NICA facility as a part of State Assignment IGIC RAS "Solving topical problems with NICA charged particle beams" (reg. no 124110600054-0).

For citation:

Influence of the temperature regime of heat treatment on the mechanical properties of a composite material made of gabbro rock / E. I. Berbekova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 76–79. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.013.

Введение

Магматические горные породы, среди которых наиболее распространены базальты и габбро, являются практически неисчерпаемым сырьевым ресурсом, что подтверждают: огромные разведанные запасы; расположение месторождений и их доступность почти во всех регионах России; разнообразный химический и минеральный состав; возможность комплексной переработки сырья.

Результаты исследований магматических пород, в том числе базальтов и габбро [1–3], показали, что их сырьевой потенциал используется недостаточно. Традиционный ассортимент изделий может и должен быть расширен за счет продукции, получаемой при более глубокой и высокотехнологичной переработки сырья.

В работах [4; 5] было показано, что из магматических пород можно получить перспективный материал — каменную керамику, которая, в свою очередь, является основой для получения других функциональных материалов.

Целью данной работы являлось определение температурного режима термообработки сформированных заготовок из измельченных магматических горных пород габбро и габбро с основой в виде базальтового волокна с калиевым жидким стеклом в качестве связующего.

Результаты

Объектом исследований было выбрано габбро (месторождение Наволокское Кондопожского района Республики Карелия). Химический состав пород определен аналитическим центром ФГУП ВНИИФТРИ на спектрометрическом комплексе «Спектр-1», % мас.: SiO₂ — 49,1; TiO₂ — 0,7; Al₂O₃ — 13,3; Fe₂O₃ — 6,5; FeO — 8,4; MgO — 9,7; CaO — 9,7; Na₂O — 2,0; K₂O — 0,4. Полученные значения находятся в пределах, определенных Петрографическим кодексом РФ для магматической горной породы габбро [6].

Минеральный состав был рассчитан методом компьютерного физико-химического моделирования условий образования породы с помощью программно-вычислительного комплекса «СЕЛЕКТОР-С» [7]. Полученный результат (% об.): пироксен-44, плагиоклаз-39, хлорит-4, вулканическое стекло-4, эпидот-2, магнетит-1, биотит-1.

При подготовке сырья к эксперименту образцы породы измельчали до размеров 5–7 мм, затем полученную фракцию помещали в конусную дробилку «ВКМД-6» с дальнейшим рассеиванием на наборе стандартных сит с ячейками, мм: 2,5; 1,6; 1,0; 0,25; 0,125; 0,063 и 0,045.

Навески двух фракций 0,125÷0,25 мм и -0,045 мм в соотношении 1/10 и калиевое жидкое стекло в соотношении мелкая фракция/жидкое стекло 10/1 смешивались. Полученная масса помещалась в пресс-форму, предварительно обработанную силиконовой смазкой для предотвращения адгезии исходной массы. После этого смесь выдерживали в пресс-форме 10 мин, а затем 10 мин под прессом с усилием 2÷2,5 тонны. Затем образцы помещались в сушильный шкаф и высушивались при постоянной температуре 75 °С в течение 1,5 ч. Термообработка проводилась в высокотемпературной печи марки General Term 1300 в температурном диапазоне 900–1 100 °С с шагом 50 °С. Скорость нагрева составляла 20 °/мин. После нагрева печи до заданной температуры образцы выдерживались 120 мин, затем извлекались после охлаждения до комнатной температуры.

Образцы имели правильную цилиндрическую форму диаметром и высотой 10 мм. Для всех образцов были определены пикнометрическая плотность (измерялась на гелиевом пикнометре Руспоматик при температуре 20 °С и давлении 2 бар), измерена твердость по Бринеллю (с помощью электронного твердомера «ТЕМП-3»). Результаты экспериментов приведены в табл. 1 (для образцов

габбро) и в табл. 2 (для образцов габбро с базальтовым волокном). Также для всех образцов были определены пределы прочности и текучести при сжатии и остаточная деформация. Испытания на сжатие проводили с использованием универсальной испытательной машины INSTRON 3382. Обработку результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводили с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Относительная погрешность измерений механических напряжений не превышала 0,5 %. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 1

Механические характеристики образцов габбро

Пикнометрическая плотность, г/см ³						Твердость по Бринеллю, НВ					
До спекания	После спекания при t, °С, время выдержки 120 мин					До спекания	После спекания при t, °С, время выдержки 120 мин				
	900	950	1 000	1 050	1 100		900	950	1 000	1 050	1 100
3,57	3,22	3,38	3,23	3,24	3,23	461	657	671	674	702	706

Таблица 2

Некоторые механические характеристики образцов габбро, армированных базальтовым волокном

Пикнометрическая плотность, г/см ³						Твердость по Бринеллю, НВ					
До спекания	После спекания при t, °С, время выдержки 120 мин					До спекания	После спекания при t, °С, время выдержки 120 мин				
	900	950	1 000	1 050	1 100		900	950	1 000	1 050	1 100
3,35	3,95	3,6	3,9	3,95	3,66	491	696	707	705	676	705

Таблица 3

Некоторые механические характеристики образцов

Температура спекания образцов t, °С	Предел прочности при сжатии, МПа		Предел текучести при сжатии, МПа		Остаточная пластическая деформация при сжатии, %	
	Без волокна	С волокном	Без волокна	С волокном	Без волокна	С волокном
900	58	30	57	30	3	4,8
950	65	33	65	33	3	4,0
1000	74	43	72	42	3,5	3,7
1050	81	49	80	47	3,1	3,2
1100	108	71	104	70	3,1	2,9

Выводы

Анализ полученных данных показал, что с повышением температуры термообработки наблюдается увеличение предела прочности и текучести при сжатии исследуемых образцов. Значения твердости по Бринеллю практически не изменяются на всем температурном интервале. Определены наиболее оптимальные условия получения образцов из магматической горной породы габбро: температурный режим термообработки, равный 1 100 °С и время выдержки 120 мин.

Список источников

1. Беляев Е. В., Шилиев А. И. Магматические и метаморфические породы Северного Кавказа как источник минерального сырья для производства базальтового волокна // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 4 (120). С. 90–95.
2. Комплексная методика выявления и исследования магматических пород для производства базальтового волокна / Р. Г. Ибламинов, К. П. Казыков, Г. А. Исаева, А. П. Седунова // Базальтовые технологии. 2014. № 1. С. 15–18.
3. Черных Н. В. Применения петрохимических методов для изучения магматических горных пород Урала // Материалы Всероссийской научно-методической конференции. Оренбургский государственный университет. 2017. С. 1422–1425.

4. Получение керамических материалов из базальта с использованием связующего компонента / С. В. Фомичев, Н. П. Дергачева, О. А. Носкова, А. В. Стеблевский, К. С. Гавричев, А. В. Хорошилов, В. А. Крнев // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 3. С. 129–133. ISSN 1684-5811.
5. Получение керамических материалов спеканием измельченного базальта / С. В. Фомичев, Н. П. Дергачева, А. В. Стеблевский, В. А. Крнев // Химическая технология. 2010. Т. 11, № 2. С. 106–110. ISSN 1684-5811.
6. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования / гл. ред. О. А. Богатилов, О. В. Петров, А. Ф. Морозов. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.
7. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритм, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010, 187 с.

References

1. Belyaev E. V., Shilyaev A. I. Magmatic and metamorphic rocks of the North Caucasus as a source of mineral raw materials for the production of basalt fiber. *Chernaya metallurgiya Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informacii* [Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information], 2018. No. 4 (120), pp. 90–95. (In Russ.).
2. Iblaminov R. G., Kazykov K. P., Isaeva G. A., Sedunova A. P. Kompleksnaya metodika vyavleniya i issledovaniya magmaticheskikh porod dlya proizvodstva bazal'tovogo volokna [Integrated methodology for identifying and studying igneous rocks for the production of basalt fiber]. *Bazal'tovye tekhnologii* [Basalt technologies], 2014, No. 2, pp 15–18. (In Russ.).
3. Chyornykh N. V. Primeneniya petrohimicheskikh metodov dlya izucheniya magmaticheskikh gornyh porod Urala [Application of petrochemical methods for the study of igneous rocks of the Urals]. *Materialy Vserossiyskoy nauchno-metodicheskoy konferencii. Orenburgskiy gosudarstvennyy universitet* [Proceedings of the All-Russian Scientific and Methodological Conference. Orenburg State University], 2017, pp. 1422–1425. (In Russ.).
4. Fomichev S. V., Dergacheva N. P., Noskova O. A., Steblevskiy A. V., Gavrichiev K. S., Horoshilov A. V., Krenev V. A. Poluchenie keramicheskikh materialov iz bazal'ta s ispol'zovaniem svyazuyushchego komponenta [Obtaining ceramic materials from basalt using a binder]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, Vol. 12, No. 3, pp. 129–133. ISSN 1684-5811. (In Russ.).
5. Fomichev S. V., Dergacheva N. P., Steblevskiy A. V., Krenev V. A. Poluchenie keramicheskikh materialov spekaniem izmel'chyonnogo bazal'ta [Obtaining ceramic materials by sintering crushed basalt]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2010, Vol. 11, No 2, pp 106–110. ISSN 1684-5811. (In Russ.).
6. Bogatikov O. A., Petrov O. V., Morozov A. F. *Petrograficheskij kodeks Rossii. Magmaticheskie, metamorficheskie, metasomaticheskie, impaktnye obrazovaniya* [Petrographic Code of Russia. Magmatic, metamorphic, metasomatic, impact formations]. Saint Petersburg, VSEGEI, 2009, 200 p. (In Russ.).
7. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teoriya, algoritm, programmnnoe obespechenie, prilozheniya* [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithm, software, applications]. Novosibirsk, GEO, 2010, 187 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. И. Бербекова — младший научный сотрудник;
В. А. Крнев — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. Н. Печёнкина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
С. В. Фомичев — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

E. I. Berbekova — Research Assistant;
V. A. Krenev — DSc (Chemistry), Principal Researcher;
E. N. Pechonkina — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
S. V. Fomichev — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 18.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.

Научная статья
УДК 54-162.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Ольга Сергеевна Смутьская^{1, 2}, Алевтина Николаевна Гостева³,
Дмитрий Олегович Чаркин⁴**

¹Мурманский арктический университет, Мурманск, Россия

^{2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Центр наноматериаловедения,
Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹smulskaya702@gmail.com

³angosteva@list.ru

⁴d.charkin@ksc.ru

Аннотация

Изучено термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме (СТА-ИК) в атмосферах аргона и воздуха. Также рассматривается термодеструкция в статическом режиме в газовых средах аргона и воздуха.

Ключевые слова:

двойные комплексные соли, кобальт, термолиз

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-29-20076.

Финансирование:

грант РНФ № 24-29-20076.

Для цитирования:

Смутьская О. С., Гостева А. Н., Чаркин Д. О. Физико-химические свойства двойной комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 80–83. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014.

Original article

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF DOUBLE COMPLEX SALT $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ol'ga S. Smul'skaya^{1, 2}, Alevtina N. Gosteva³, Dmitri O. Charkin⁴

¹Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

^{2, 3}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴Laboratory for Arctic Mineralogy and New Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹smulskaya702@gmail.com

³angosteva@list.ru

⁴d.charkin@ksc.ru

Abstract

Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dynamic mode (STA-IR) in argon and air atmospheres is studied. Thermal destruction in static mode in gas environments of argon and air is also considered.

Keywords:

double complex salt, cobalt, thermolysis

Acknowledgments:

The investigation was performed in the frames of the Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

Funding:

Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

For citation:

Smul'skaya O. S., Gosteva A. N., Charkin D. O. Physical and chemical properties of double complex salt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 80–83. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014.

Введение

Двойные комплексные соединения (ДКС) находят применение в основном как прекурсоры нанокристаллических материалов — двойных оксидов, интерметаллидов и композитных материалов [1; 2]. Преимуществом ДКС является их малая растворимость в воде, что позволяет получать их сразу в виде тонких порошков и эффективно очищать от посторонних ионов, содержащихся в маточных растворах. Однако до этапа включения ДКС в промышленное производство необходимо детальное изучение процессов термодеструкции в выбранной атмосфере (окислительной, нейтральной, восстановительной). Наиболее важными параметрами являются температуры окончания каждой стадии разложения. Цель настоящей работы — изучение термического поведения ДКС состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме (СТА-ИК) в атмосферах аргона и воздуха. Также рассматривается термодеструкция в статическом режиме в газовых средах аргона и воздуха.

Результаты

ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получена в виде мелкокристаллического осадка взаимодействием растворов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ранее с помощью метода СТА-МС газообразные продукты для этого ДКС уже были исследованы [3], но при внедрении в промышленных масштабах необходимо полномасштабное всестороннее изучение.

Отщепление кристаллизационной воды в атмосфере аргона происходит до 150 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с точкой минимума при ~150 °С, а обезвоженное ДКС устойчиво до 170 °С. Далее происходит выделение CO_2 за счет восстановления Co^{III} до Co^{II} оксалат-анионами. В интервале температур 160–290 °С выделяется аммиак. В дальнейшем происходит выделение CO_2 , сопровождаемое эндотермическим эффектом при температуре 385 °С; выделение CO наблюдается при 460 °С, что характерно для разложения остаточного оксалата в отсутствие окислителей. Примерно с 900 до 1 000 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом, что может быть связано с выделением N_2 , возможно, связанное с разложением промежуточных нитридов кобальта. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), после прокаливании продукт соответствовал $\text{CoO} + \text{Co}$, остаток массы составил 35,6 %. В твердом продукте прокаливании при 900 °С при часовой выдержке обнаружено содержание остаточного углерода 2,8 мас. %, который, судя по отсутствию соответствующих рефлексов на рентгенограммах, присутствует либо в виде твердого раствора в кобальте, либо в виде аморфной сажи. Результаты суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Данные о физико-химической природе твердых продуктов термолиза
в зависимости от температуры и газовой среды в атмосфере аргона

t, °С	Остаток от прокаливании, мас. %	Цвет	РФА	Остаточное количество углерода, мас. %
150	76,8	Розовый	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + аморфные примеси + неизвестная фаза	13,2
300	65,7	Сиреневый	То же	12,8
450	37,0	Черный	CoO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$ + аморфные примеси + неизвестная фаза	3,8
900	20,6	Черно-коричневый	CoO , $\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$	2,8

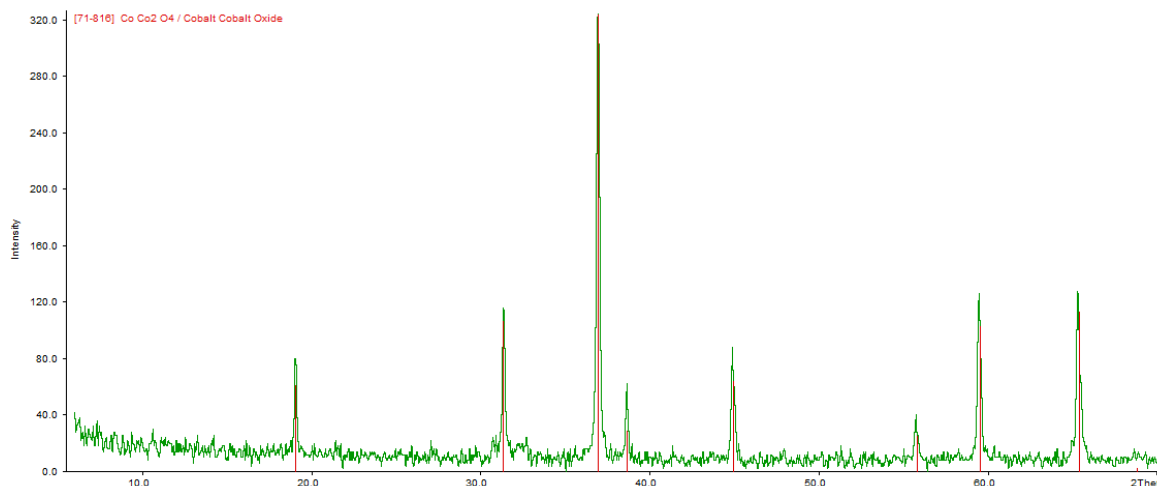
Термическое разложение ДКС в атмосфере воздуха происходит аналогичным образом на первых этапах. Выделение кристаллизационной воды происходит в интервале температур 100–150 °С, обезвоженное ДКС устойчиво до 170 °С. В интервале температур 150–280 °С происходит выделение аммиака, далее выделяются CO_2 и вода, образующаяся при окислении аммиака. После ~400 °С наблюдается плато на кривой ТГ, сопровождаемое серией незначительных эффектов. Примерно

с 900 до 1 000 °С происходит незначительная потеря массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом, что, вероятно, может быть связано с частичным обратимым восстановлением Co_3O_4 до CoO . Конечная масса остатка от прокаливания составила 35,5 %. Для теоретического остатка Co_3O_4 было рассчитано 32,6 % для безводного ДКС. По данным РФА, кристаллической фазой является Co_3O_4 (табл. 2, рис.)

Таблица 2

Данные о физико-химической природе твердых продуктов термоллиза
в зависимости от температуры и газовой среды на воздухе

t, °С	Остаток от прокаливания, мас. %	Цвет	РФА	Остаточное количество углерода, мас. %
150	77,2	Розовый	Аморфный + $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + неизвестная фаза	13,9
300	42,9	Черный	Аморфный + Co_3O_4 + неизвестная фаза	3,9
450	43,5	Черный	То же	3,5
900	35,4	Темно-серый	Co_3O_4	2,9



Рентгенограмма продукта прокаливания ДКС на воздухе

Выводы

В ходе проведенной работы использован мало распространенный метод исследования отходящих газов — СТА-ИК, который редко применяется при изучении ДКС. Получены новые данные о природе газообразных продуктов термического разложения.

Список источников

- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3782. <https://doi.org/10.3390/molecules26133782>.
- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S., *Catalysts*, 2023, vol. 13, p. 1475. [doi:10.3390/catal13121475](https://doi.org/10.3390/catal13121475).
- Filatov E., Lagunova V., Kochetygov I., Plyusnin P., Kuratieva N., Kostin G., Korenev S. Synthesis and investigation of the thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ // *Structural Science*. 2022. Vol. 78, № 3. P. 537–545.

References

- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3782. <https://doi.org/10.3390/molecules26133782>.

2. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S. *Catalysts*, 2023, vol. 13, p. 1475. DOI:10.3390/catal13121475.
3. Filatov E., Lagunova V., Kochetygov I., Plyusnin P., Kuratieva N., Kostin G., Korenev S. Synthesis and investigation of the thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. *Structural Science*, 2022, Vol. 78, no. 3, pp. 537–545. (In Russ.).

Информация об авторах

О. С. Смутьская — студент, лаборант;

А. Н. Гостева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Д. О. Чаркин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

O. S. Smul'skaya — Student, Laboratory Assistant;

A. N. Gosteva — Ph.D., Senior Researcher;

D. O. Charkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.08.2025; одобрена после рецензирования 03.09.2025; принята к публикации 17.09.2025.
The article was submitted 20.08.2025; approved after reviewing 03.09.2025; accepted for publication 17.09.2025.

Научная статья
УДК 66.061.34:546.723-31:547.268.11
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015

ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО СПИРТА

Артем Юрьевич Соколов¹, Александр Георгиевич Касиков²

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

¹*aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Работа посвящена выделению железа(III) из кубовых остатков дожигания производства карбонильного никеля путем их сольвометаллургического выщелачивания октанолом-1, насыщенным соляной кислотой. В ходе выщелачивания из твердой фазы в жидкую переходит не только железо(III), но и цветные металлы, однако при этом происходит их разделение — железо(III) переходит в органическую фазу, а цветные металлы в водную. Отмывка железистого экстракта соляной кислотой от цветных металлов позволяет получить чистый концентрированный раствор хлорида железа(III) на стадии реэкстракции.

Ключевые слова:

железистые отходы, сольвометаллургия, октанол-1, железо, никель

Финансирование:

грант Правительства Мурманской области для молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.) и государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер FMEZ-2025-0059).

Для цитирования:

Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Переработка железистых отходов производства карбонильного никеля в неводной среде алифатического спирта // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 84–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015.

Original article

PROCESSING OF IRON WASTES FROM CARBONYL NICKEL PRODUCTION IN NON-AQUEOUS MEDIUM OF ALIPHATIC ALCOHOL

Artem Yu. Sokolov¹, Alexandr G. Kasikov²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The work is devoted to the extraction of iron(III) from the still residues of the afterburning of carbonyl nickel production by their solvometallurgical leaching with octanol-1 saturated with hydrochloric acid. During the leaching, not only iron(III) but also non-ferrous metals extract from the solid phase to the liquid, but at the same time they are separated — iron(III) passes into the organic phase, and non-ferrous metals into the aqueous phase. Scrubbing the ferrous extract with hydrochloric acid from non-ferrous metals allows us obtaining a pure solution of iron(III) chloride at the stripping stage.

Keywords:

ferrous waste, solvometallurgy, 1-octanol, iron, nickel

Funding:

Grant of the Government of the Murmansk Region for young scientists (No. 35 of January 31, 2025) and state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (registration number FMEZ-2025-0059).

For citation:

Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Processing of iron wastes from carbonyl nickel production in non-aqueous medium of aliphatic alcohol // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 84–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.015.

Введение

Никель является одним из наиболее востребованных металлов в современной промышленности. В большинстве своем никель используется для производства нержавеющей стали, сплавов цветных металлов и суперсплавов на основе никеля с высокой стойкостью к повышенным температурам и коррозии. Также никелевые сплавы нашли широкое применение в производстве точной электроники и промышленного оборудования [1]. Основными способами получения никеля является электрорафинирование и электроэкстракция. Наряду с ними, в мировой практике достаточно широко применяется карбонил-процесс, позволяющий получать никелевую продукцию с высокой добавленной стоимостью. Он реализован на предприятиях Vale — Copper Cliff (Канада) и Clydach (Великобритания), а также на заводе Jinchuan (Китай) компании Jinchuan Group и на АО «Кольская ГМК» [2], расположенной в г. Мончегорске Мурманской области. Никель, полученный по карбонильной технологии, отличается высокой чистотой и мелким размером частиц, что открывает новые возможности в применении карбонильного никеля [3].

При получении никеля по карбонильной технологии на АО «Кольская ГМК» исходным сырьем является восстановленная техническая закись никеля, которая в результате карбонилирования при высоком давлении переходит в газовую фазу. В зависимости от примесей исходного сырья в процессе карбонилирования параллельно с образованием карбонила никеля протекают реакции синтеза карбониллов железа, кобальта, серы и др. Этот продукт — карбонил-сырец — подвергают ректификации для получения чистого карбонила никеля [2], в результате которой образуется высокочистый карбонильный никель и кубовый остаток дожигания (ОД) карбонильного никеля — отход производства, макрокомпонентами которого являются железо и никель с примесями кобальта и хрома. Если ранее он отправлялся в плавильный цех комбината «Печенганикель», то с его закрытием в 2020 г. [4] становится актуальным вопрос его переработки.

Одним из перспективных методов переработки минерального и техногенного минерального сырья является сольвометаллургия, которая имеет сходство с гидрометаллургией в использовании более низких температур по сравнению с пирометаллургией, но, в отличие от гидрометаллургии, которая использует воду или водные системы, сольвометаллургия преимущественно использует неводные среды для жидкой фазы, ограничивая содержание воды или водного раствора максимум 50 % в системе. Такой подход позиционирует сольвометаллургию как дополнительный метод к существующим гидро- и пирометаллургическим процессам, где особое внимание уделено развитию более устойчивых и экологически безопасных методов. Замена водной системы на неводную приводит к снижению сольватирующей способности (по сравнению с высокой сольватирующей способностью воды) и может ограничить растворение некоторых элементов, тем самым повышая селективность процесса выщелачивания [5].

Поскольку сольвометаллургия подразумевает не только выщелачивание, но и жидкостную экстракцию одного или нескольких компонентов, то подбор оптимальной органической фазы для выщелачивания важен как для эффективности, так и для селективности процесса. В работе в качестве органической фазы для выщелачивания выбран октанол-1, который не только является эффективным экстрагентом по отношению к железу(III) [6], но и обладает высокой экстракционной емкостью по отношению к соляной кислоте [7], что позволит проводить процесс с высокой эффективностью.

Целью работы стало изучение выделения железа из кубовых остатков дожигания производства карбонильного никеля в неводной среде октанола-1 с последующим получением чистого раствора хлорного железа.

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

Насыщение октанола-1 проводилось посредством его контакта с соляной кислотой при различном соотношении О:В в течение 10 мин в делительной воронке при постоянном перемешивании.

Исходный ОД АО «Кольская ГМК» имеет размер частиц менее 10 мкм, по фазовому составу представляет собой смесь Fe_2O_3 со структурой гематита и никелевой шпинели NiFe_2O_4 со структурой треворита, содержащий, %: Fe — 51,35; Ni — 16,85; Cr — 0,28; Co — 0,079. Сольвометаллургическое

выщелачивание ОД проводили октанолом-1, предварительно насыщенным соляной кислотой. После выщелачивания полученную пульпу фильтровали, а фильтрат, состоящий из смеси водной и органической фаз, разделяли на делительной воронке. Промывку полученного железосодержащего экстракта от цветных металлов проводили солянокислыми рафинатами, образованными при предварительном насыщении октанола-1 соляной кислотой. Резэкстракцию проводили раствором соляной кислоты концентрацией 0,2 М.

Концентрацию железа(III) и цветных металлов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Квант-2А («Кортэк», Россия) и атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ICPS-9000 (Shimadzu, Япония).

Результаты

В ходе работы установлено, что с увеличением температуры сольвовыщелачивания с 20 до 60 °С происходит увеличение извлечения железа, никеля, кобальта и хрома с 80,5; 59,6; 39,7 и 33,7 % до 94,2; 92,3; 82,5 и 87,9 % соответственно (рис. 1). Однако с ростом температуры выщелачивания снижается селективность процесса как за счет увеличения соэкстракции кобальта, так и за счет снижения содержания железа в фазе октанола-1 (см. рис. 1). Снижение извлечение железа коррелирует с данными об экстракции [8] алифатическими спиртами — с увеличением температуры экстракционного процесса его извлечение в органическую фазу снижалось, что авторы объясняют экзотермическим протеканием реакции экстракции. Поскольку экстракция железа другими нейтральными экстрагентами (алифатическими кетонами) также является экзотермическим процессом [9], то можно заключить, что экстракция железа октанолом-1 также является экзотермической реакцией, что и приводит к снижению концентрации железа в фазе октанола-1 с ростом температуры. Рост соэкстракции кобальта, вероятно, обусловлен увеличением его извлечения из ОД при выщелачивании и, следовательно, большей концентрацией в жидкой фазе.

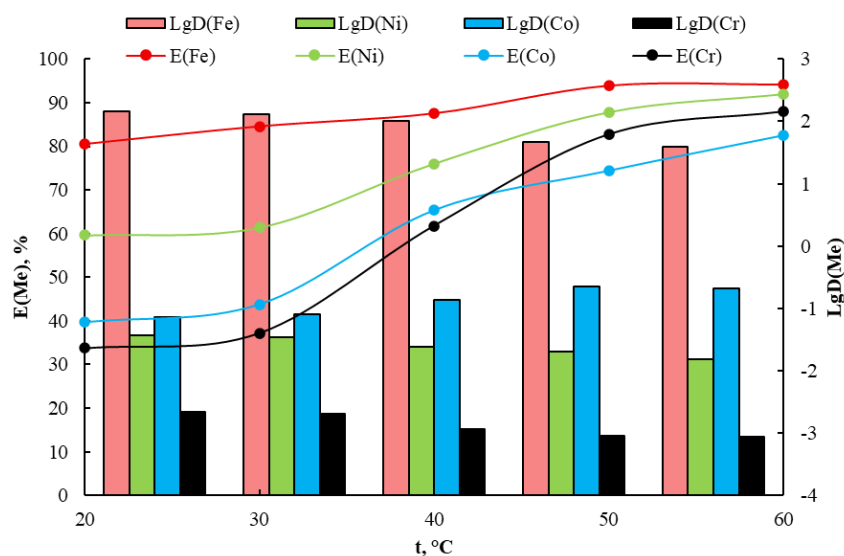


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания металлов и их распределения между органической и водной фазами в жидкой фазе от температуры. Т:Ж = 1:25, C(HCl) = 3,36 М, τ = 2 ч

В ходе выщелачивания часть цветных металлов соэкстрагируется в органическую фазу вместе с железом(III), что требует проведения дополнительной операции промывки железистого экстракта от примесей, которая позволит не только получить чистый раствор хлорного железа на стадии резэкстракции, но избежать потерь цветных металлов. При промывке органической фазы раствором соляной кислоты концентрацией 9 М при различных соотношениях О:В установлено, что резэкстракция в солянокислый раствор возрастает в ряду Fe < Co < Ni, причем железо(III) практически не переходит

из органической фазы в водную (рис. 2). При соотношении О:В = 5:1 извлечение никеля и кобальта в промывной раствор составило 98,9 и 76,9 % соответственно, в то время как железо(III) при таких условиях переходит в промывной раствор на 0,19 %, что позволяет не только отмыть экстракт от цветных металлов, но и избежать потерь железа(III) с промывным раствором.

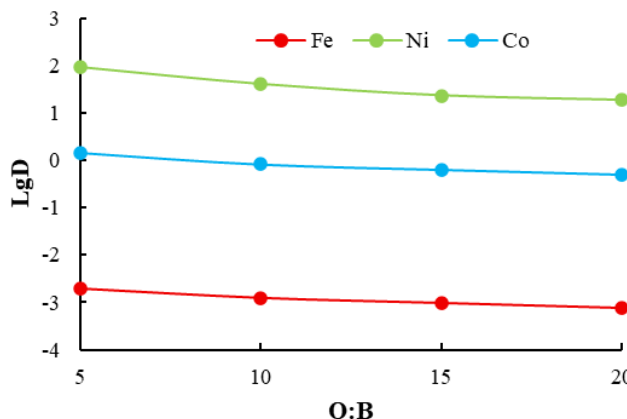


Рис. 2. Промывка от цветных металлов экстрагента, содержащего, г/л:
Fe — 19,2; Ni — 0,21; Co — 0,013. $C(HCl) = 9$ М. $t = 20$ °С, $\tau = 5$ мин

На основании укрупненных лабораторных испытаний по реэкстракции железа(III) на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа установлено, что железо(III) возможно эффективно извлечь из органической фазы за 6 ступеней при соотношении О:В = 3–4:1 и за 7 ступеней при соотношении О:В = 5:1 (рис. 3). Последний вариант является наиболее предпочтительным, так как позволяет получить раствор хлорного железа, содержащий 96,7 г/л железа(III), что позволяет направить его на пирогидролиз для получения высокочистого оксида железа(III) и регенерации соляной кислоты [10] без применения дополнительной стадии упаривания реэкстракта.

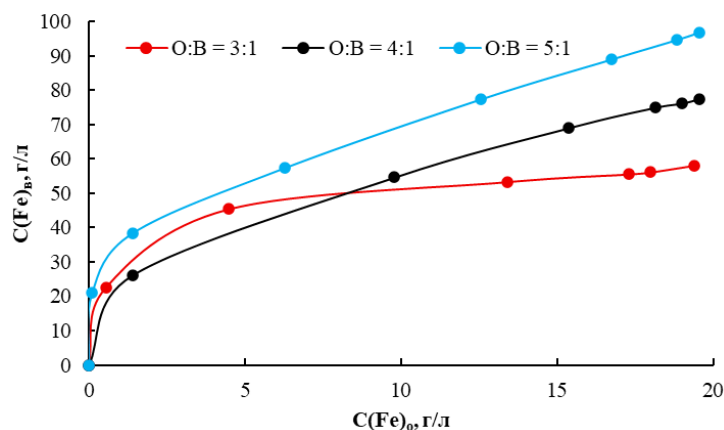


Рис. 3. Изотермы реэкстракции Fe(III) из октола-1. $C_0(Fe^{3+}) = 19,1$ г/л, реэкстрагент — 0,2 М HCl

Выводы

В работе показано, что посредством сольвометаллургического выщелачивания возможно не только эффективно извлечь железо и цветные металлы из отходов производства карбонильного никеля, но и разделить их путем перевода железа в органическую фазу, в то время как цветные металлы главным образом концентрируются в водной фазе. После отмывки от примесей путем многоступенчатой реэкстракции получен чистый раствор хлорного железа, содержащий 96,7 г/л железа, который является прекурсором для получения высокочистого Fe_2O_3 .

Список источников

1. Coman V., Robotin B., Ilea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review // *Resources Conservation and Recycling*. 2013. Vol. 73. P. 229–238.
2. Производство никеля и кобальта: Информационно-технический справочник. М.: Бюро НДТ, 2019. 187 с.
3. Paserin V., Baksa S., Zaitsev A., Shu J., Shojai F., Nowosiadly W. Potential for mass production of nickel-based nanomaterials by carbonyl process // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008. Vol. 8. P. 4049–4055.
4. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Соколов А. Ю., Майорова Е. А. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства // *Горный журнал*. 2020. № 9. С. 91–95.
5. Kamariah N. Advanced leaching of mineral ores and secondary resources by microwave heating and solvometallurgy: Dr. Sci. (Chemistry) diss. Belgium, Heverlee, 2024. 240 p.
6. Копкова Е. К., Склокин Л. И. Получение высокочистого оксида железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции // *Химическая технология*. 2001. № 11. С. 20–26.
7. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of monohydric aliphatic alcohols in water and aqueous HCl solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 8. P. 465–469.
8. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. Vol. 82, № 8. P. 465–469.
9. Соколов А. Ю. Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2023. 154 с.
10. Шебаршова И. М., Левашова Е. В., Таранин И. В., Ласьков С. А., Клещев Е. Г. Опыт освоения технологии регенерации соляной кислоты в псевдоожиженном слое // *Сталь*. 2013. № 9. С. 96–98.

References

1. Coman V., Robotin B., Ilea P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources Conservation and Recycling*, 2013, Vol. 73, pp. 229–238.
2. *Proizvodstvo nikelya i kobal'ta: Informacionno-tekhnicheskij spravochnik* [Nickel and cobalt production: Information and technical reference]. Moscow, Byuro NDT, 2019, 187 p. (In Russ.).
3. Paserin V., Baksa S., Zaitsev A., Shu J., Shojai F., Nowosiadly W. Potential for mass production of nickel-based nanomaterials by carbonyl process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, Vol. 8, pp. 4049–4055.
4. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Sokolov A. Yu., Mayorova E. A. Pererabotka i povtornoe ispol'zovanie zhelezistyh othodov medno-nikelevogo proizvodstva [Processing and recycling of iron-bearing copper–nickel production waste]. *Gornyi Zhurnal* [Mountain Journal], 2020, No. 9, pp. 91–95. (In Russ.).
5. Kamariah N. *Advanced leaching of mineral ores and secondary resources by microwave heating and solvometallurgy*: Dr. Sci. (Chemistry) diss. Belgium, Heverlee, 2024, 240 p.
6. Kopkova E. K., Sklokin L. I. Poluchenie vysokochistogo oksida zheleza iz tekhnogennogo syr'ya metoodom zhidkostnoj ekstrakcii [Obtaining high-purity iron oxide from man-made raw materials by liquid extraction]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2001, No. 11, pp. 20–26. (In Russ.).
7. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of monohydric aliphatic alcohols in water and aqueous HCl solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, Vol. 8, pp. 465–469.
8. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, Vol. 82, No 8, pp. 465–469.
9. Sokolov A. Y. *Ekstrakciya zheleza(III) alifaticheskimi ketonami i spirtami iz hloridnyh rastvorov: dis. ... kand. tech. nauk* [Solvent extraction of iron(III) with aliphatic ketones and alcohols from chloride solutions. Dr. Sci. (Technology) diss.]. Apatity, 2023, 154 p. (In Russ.).
10. Shebarshova I. M., Levashova E. V., Taranin I. V., Las'kov S. A., Kleshchev E. G. Opyt osvoeniya tekhnologii regeneracii solyanoy kisloty v psevdoozhizhennom sloe [Experience in mastering the technology of hydrochloric acid regeneration in a fluidized bed]. *Stal* [Steel], 2013, No 9, pp. 96–98. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Y. Sokolov — PhD. (Engineering), Researcher;

A. G. Kasikov — PhD. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.

Научная статья
УДК 541.42
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016

ГЛУБОКИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФЕНОЛА В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ НЕОДИМОВЫХ МАГНИТОВ

**Татьяна Юрьевна Чикинёва¹, Инна Владимировна Зиновьева²,
Юлия Алексеевна Заходяева³, Андрей Алексеевич Вошкин⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

¹chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Аннотация

Установлены закономерности экстракции катионов Pr, Nd, Dy и Y с помощью гидрофобного глубокого эвтектического растворителя на основе диалкилфосфиновой кислоты и фенола. Было показано, что коэффициент распределения ионов РЗЭ данным экстрагентом достигает 0,3 для Pr(III), 0,52 для Nd(III), 2,4 для Dy(III) и 3,7 для Y(III). Установлен механизм экстракции. Был предложен 0,5 М раствор HNO₃ в качестве реэкстрагента катионов РЗЭ из органической фазы.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, экстракция, редкоземельные элементы

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00667,
<https://rscf.ru/project/24-29-00667/>.

Для цитирования:

Глубокий эвтектический растворитель на основе диалкилфосфиновой кислоты и фенола в процессах извлечения редкоземельных элементов из отработанных неодимовых магнитов / Т. Ю. Чикинёва [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 89–92. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016.

Original article

DEEP EUTECTIC SOLVENT BASED ON DIALKYLPHOSPHINIC ACID AND PHENOL IN THE PROCESSES OF REE EXTRACTION FROM SPENT NEODYMIUM MAGNETS

Tatiana Yu. Chikineva¹, Inna V. Zinov'eva², Yulia A. Zakhodyaeva³, Andrey A. Voshkin⁴

^{1–4}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Abstract

The regularities of extraction of Pr, Nd, Dy and Y cations using a hydrophobic deep eutectic solvent based on dialkylphosphinic acid and phenol were established. It was shown that the distribution coefficient of REE ions by this extractant reaches 0,3 for Pr(III), 0,52 for Nd(III), 2,4 for Dy(III) and 3,7 for Y(III), respectively. The mechanism of extraction was established. A 0,5M HNO₃ solution was proposed as a stripping agent for REE cations from the organic phase.

Keywords:

deep eutectic solvent, extraction, rare earth elements

Funding:

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-29-00667),
<https://rscf.ru/en/project/24-29-00667/>.

For citation:

Deep eutectic solvents based on dialkylphosphinic acid and phenol in the processes of REE extraction from spent neodymium magnets / T. Yu. Chikineva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 89–92. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016.

Введение

На сегодняшний день невозможно представить ресурсо- и энергосберегающие технологии без использования редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Важной областью применения РЗЭ, в частности неодима, является производство мощных магнитов неодим-железо-бор (NdFeB). В состав магнитов NdFeB входит 25–35 мас. % РЗЭ (в основном Nd, Pr и Dy), 60–70 мас. % железа и ~1 мас. % бора [2; 3]. При этом растет интерес к их гидрометаллургической переработке и идет постоянный поиск более эффективных экстрагентов. Наиболее активно развивается экстракция РЗЭ ионными жидкостями [4–6] и гидрофобными эвтектическими растворителями (deep eutectic solvents, DES) [7–9].

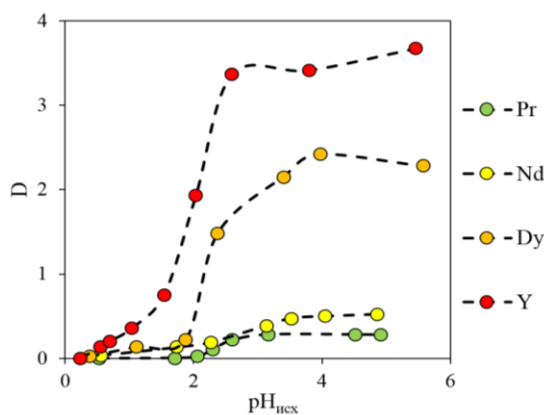
Благодаря тщательному подбору компонентов для эвтектических растворителей, которые могут включать дешевые природные продукты, такие как терпеноиды, жирные кислоты и спирты, использование DES позволяет избежать применения в экстракции органических разбавителей. Гидрофобные DES имеют незначительную растворимость в воде и вязкость, предпочтительную для работы на экстракционном оборудовании [10]. В связи с этим для изучения экстракции ионов РЗЭ нами предложен DES на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (ДТМПФК) и фенола в мольном соотношении 1:3. Выбор алкилфосфиновой кислоты обусловлен тем, что она уже зарекомендовала себя как эффективный экстрагент для экстракции переходных металлов [11], в то время как фенол позволяет обеспечить растворимость экстрагируемого соединения. Предложенный нами DES обладает низкой вязкостью, стабильностью и дешевизной [12].

Целью данной работы являлось исследование экстракционных свойств предложенного DES в процессе извлечения ионов РЗЭ из нитратных растворов.

Результаты

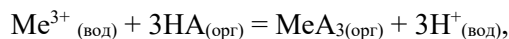
В рамках исследования установлены закономерности извлечения трехвалентных РЗЭ (Pr, Nd, Dy, Y) с использованием DES ДТМПФК/фенол. Степень извлечения ионов РЗЭ увеличивается с уменьшением их радиуса: для Y она составляет 78,6 %. Была изучена кинетическая зависимость степени извлечения ионов РЗЭ, при этом наблюдается рост степени извлечения с увеличением времени контакта фаз с 1 до 10 мин. Время, необходимое для достижения термодинамического равновесия, составило 15 мин.

Было изучено влияние кислотности водной среды на коэффициент распределения ионов РЗЭ (рисунок). Установлено, что снижение кислотности водной фазы приводит к увеличению коэффициента распределения катионов исследуемых металлов. При увеличении pH от 1 до 2,5 наблюдается резкий рост степени извлечения Y(III) и Dy(III), а выход на плато происходит при pH > 2,5. Для ионов Pr(III) и Nd(III) также наблюдается возрастание значений коэффициентов распределения в данном диапазоне с последующим выходом на плато, однако этот рост менее выражен в связи с более низкими значениями коэффициента распределения. Форма графиков хорошо согласуется с типичными графиками для исследуемых ионов при их извлечении традиционными катионообменными экстрагентами [13].



Зависимость коэффициента распределения ионов металлов
от исходного значения pH водной фазы. $[Me]_{исх} = 0,01$ моль/л, O/B = 1

В ходе исследования установлено, что изменение концентрации высаливающего агента NaNO_3 не приводит к значительному изменению коэффициентов распределения, что свидетельствует о том, что ионы нитратов не участвуют в механизме экстракции. Было установлено, что процесс экстракции происходит по катионообменному механизму согласно уравнению



где $\text{HA}_{(\text{орг})}$ — мономерная форма ДТМПФК в гидрофобном глубоком эвтектическом растворителе. Подстрочные индексы (вод) и (орг) обозначают водную и органическую фазы соответственно.

Была изучена реэкстракция ионов РЗЭ из органической фазы и предложен 0,5 М раствор HNO_3 в качестве эффективного реэкстрагента. Он позволяет достигнуть эффективности реэкстракции, равной 94 %, за одну ступень. Кроме того, подтверждена стабильность экстрагента ДТМПФК/фенол в условиях нескольких циклов экстракции-реэкстракции. На основании ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии подтверждено, что в ходе циклов не происходит изменений в составе экстрагента, что подтверждает возможность его повторного использования.

Полученные результаты имеют практическое значение для создания удобных и экономически выгодных технологий переработки отработанных NdFeB-магнитов гидрометаллургическими методами.

Выводы

Исследованы экстракционные свойства DES ДТМПФК/фенол при извлечении ионов РЗЭ из нитратных растворов. Установлен механизм экстракции РЗЭ предложенным DES. В качестве реэкстрагента выбран раствор HNO_3 , позволяющий эффективно реэкстрагировать РЗЭ в водную фазу за одну ступень. Изучена стабильность DES в ходе нескольких циклов экстракции-реэкстракции.

Список источников

1. Recycling of Rare Earths: A Critical Review / K. Binnemans [et al.] // J Clean Prod. 2013. Vol. 51. P. 1–22.
2. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Gökelma M. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process// ACS Omega. 2023. Vol. 8 (20). P. 17431–17445.
3. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47 (18). P. 10129–10136.
4. Riaño S., Binnemans K. Extraction and Separation of Neodymium and Dysprosium from Used NdFeB Magnets: An Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction towards the Recycling of Magnets // Green Chemistry. 2015. Vol. 17 (5). P. 2931–2942.
5. Yttrium and Europium Separation by Solvent Extraction with Undiluted Thiocyanate Ionic Liquids / R. Banda [et al.] // RSC Adv. 2019. Vol. 9 (9). P. 4876–4883.
6. Complex Extraction of Rare Earth Elements from Nitrate Solutions with a Tri-n-Octylamine-Octanoic Acid Bifunctional Ionic Liquid / A. V. Kozhevnikova [et al.] // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 390.
7. Guidugli L. F., Reza T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents // Ind. Eng. Chem. Res. 2024.
8. Nd(III) and Dy(III) Extraction from Discarded NdFeB Magnets Using TOPO-Based Hydrophobic Eutectic Solvents / M. K. S. Babu [et al.] // J. Mol. Liq. 2024. Vol. 402.
9. Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements / S. Ni [et al.] // Green Chemistry. 2022. Vol. 24 (18). P. 7148–7161.
10. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques / M. Devi [et al.] // ACS Omega. 2023. Vol. 8 (11). P. 9702–9728.
11. Nguyen V. N. H., Nguyen T. H., Lee M. S. Review on the Comparison of the Chemical Reactivity of Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 for Their Application to Metal Separation from Acid Media // Metals. 2020. Vol. 10. P. 1105.
12. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/phenol deep eutectic solvent: Physicochemical properties and application prospects for the extraction of trivalent rare earth elements / I. V. Zinov'eva [et al.] // J. Mol. Liq. 2025. Vol. 423.
13. Jensen M. P., Bond A. H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302 // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. P. 205–209.

References

1. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review. *J Clean Prod.*, 2013, Vol. 51, pp. 1–22.
2. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Gökelma M. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process. *ACS Omega*, 2023, Vol. 8, no. 20, pp. 17431–17445.
3. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, Vol. 47, no. 18, pp. 10129–10136.
4. Riaño S., Binnemans K. Extraction and Separation of Neodymium and Dysprosium from Used NdFeB Magnets: An Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction towards the Recycling of Magnets. *Green Chemistry*, 2015, Vol. 17, no. 5, pp. 2931–2942.
5. Banda R., Forte F., Onghena B., Binnemans K. Yttrium and Europium Separation by Solvent Extraction with Undiluted Thiocyanate Ionic Liquids. *RSC Adv.*, 2019, Vol. 9, no. 9, pp. 4876–4883.
6. Kozhevnikova A. V., Zinov'eva I. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Complex Extraction of Rare Earth Elements from Nitrate Solutions with a Tri-n-Octylamine-Octanoic Acid Bifunctional Ionic Liquid. *J. Mol. Liq.*, 2023, Vol. 390.
7. Guidugli L. F., Reza T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024.
8. Babu M. K. S., Katchala N., Sivakumar Natarajan T., Suresh S., Kancharla S. Nd(III) and Dy(III) Extraction from Discarded NdFeB Magnets Using TOPO-Based Hydrophobic Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.*, 2024, Vol. 402.
9. Ni S., Gao Y., Yu G., Zhang S., Zeng Z., Sun X. Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements. *Green Chemistry*, 2022, Vol. 24, no. 18, pp. 7148–7161.
10. Devi M., Moral R., Thakuria S., Mitra A., Paul S. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques. *ACS Omega*, 2023, Vol. 8, no. 11, pp. 9702–9728.
11. Nguyen V.N.H., Nguyen T.H., Lee M.S. Review on the Comparison of the Chemical Reactivity of Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 for Their Application to Metal Separation from Acid Media. *Metals*, 2020, Vol. 10, pp. 1105.
12. Zinov'eva I. V., Chikineva T. Yu., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/phenol deep eutectic solvent: Physicochemical properties and application prospects for the extraction of trivalent rare earth elements. *J. Mol. Liq.*, 2025, Vol. 423.
13. Jensen M. P., Bond A. H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302. *Radiochim. Acta*, 2002, Vol. 90, pp. 205–209.

Информация об авторах

Т. Ю. Чикинёва — младший научный сотрудник;

И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Вошкин — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, заместитель директора.

Information about the authors

T. Yu. Chikineva — Research Assistant;

I. V. Zinov'eva — PhD (Chemistry), Researcher;

Y. A. Zakhodyaeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. A. Voshkin — Corr. Member RAS, DSc (Engineering), Deputy Director.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Научная статья
УДК 561.42
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017

ВЫДЕЛЕНИЕ Li, Al, Fe И Cu ИЗ СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТРИИЗОБУТИЛФОСФИН СУЛЬФИДА И ТИМОЛА

**Инна Владимировна Зиновьева¹, Татьяна Юрьевна Чикинёва²,
Юлия Алексеевна Заходяева³, Андрей Алексеевич Вошкин⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия

¹iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

²chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Аннотация

Получены коэффициенты распределения ионов Li, Cu, Al и Fe из солянокислого раствора глубоким эвтектическим растворителем на основе триизобутилфосфин сульфида и тимола. Изучено влияние концентрации соляной кислоты на показатели экстракции ионов металлов из индивидуальных растворов. Показана потенциальная возможность селективного выделения Cu из раствора. Проведен сравнительный анализ коэффициентов распределения металлов из индивидуальных и смешанных растворов. Установлено, что с помощью эвтектического растворителя на основе тимола можно селективно выделить Cu(II) и Fe(III) из 2 и 5 М HCl с высокими коэффициентами разделения 18 и 350 соответственно.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, жидкостная экстракция, разделение, переработка, аккумуляторы

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–79–10275,
<https://rscf.ru/project/23–79–10275/>.

Для цитирования:

Выделение Li, Al, Fe и Cu из солянокислого раствора с использованием эвтектического растворителя на основе триизобутилфосфин сульфида и тимола / И. В. Зиновьева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 93–96. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017.

Original article

ISOLATION OF Li, Al, Fe AND Cu FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTION USING AN EUTECTIC SOLVENT BASED ON TRIISOBUTYLPHOSPHINE SULFIDE AND THYMOL

Inna V. Zinov'eva¹, Tatiana Yu. Chikineva², Yulia A. Zakhodyaeva³, Andrey A. Voshkin⁴

^{1–4}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

²chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Abstract

The distribution coefficients of Li, Cu, Al, and Fe ions from hydrochloric acid solution with a deep eutectic solvent based on triisobutylphosphine sulfide and thymol were obtained. The effect of hydrochloric acid concentration on the extraction of metal ions from individual solutions has been studied. The potential possibility of selective isolation of Cu from solution is shown. A comparative analysis of the distribution coefficients of metals from individual and mixed solutions has been carried out. It has been found that using a thymol-based eutectic solvent, Cu(II) and Fe(III) can be selectively isolated from 2 and 5 M HCl with high separation coefficients of 18 and 350, respectively.

Keywords:

deep eutectic solvent, liquid-liquid extraction, separation, recycling, batteries

Funding:

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23–79–10275, <https://rscf.ru/en/project/23-79-10275/>).

For citation:

Isolation of Li, Al, Fe and Cu from hydrochloric acid solution using an eutectic solvent based on triisobutylphosphine sulfide and thymol / I. V. Zinov'eva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 93–96. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017.

Введение

Сегодня переработка литий-ионных аккумуляторов осуществляется гидрометаллургическим методом, который включает в себя выщелачивание активных материалов (катода и анода) с последующим выделением целевых металлов [1–3]. Большинство подходов к их переработке сталкивается с проблемой сложности разделения металлов из-за их взаимного присутствия в многокомпонентной матрице и из-за низкой эффективности извлечения лития. Жидкостная экстракция является наиболее предпочтительным методом выделения ионов металлов из растворов. Однако этот метод имеет свои ограничения, в том числе при использовании в классических экстракционных системах токсичных и пожароопасных органических растворителей.

Применение нового поколения растворителей — глубоких эвтектических растворителей (англ. deep eutectic solvent, DES) — в извлечении металлов из водных сред показало, что они обладают хорошей экстракционной способностью, иногда лучшей, чем классические экстракционные системы с этими же компонентами. При разработке новых гидрофобных глубоких эвтектических растворителей исследователи зачастую используют в качестве одного из компонентов эвтектического растворителя уже известный экстрагент, проявляющий селективность по отношению к ионам металлов. В качестве второго компонента выбирают более «зеленые» соединения, к примеру ментол, лидокаин и т. д., или же используют компоненты, позволяющие «настраивать» физико-химические и экстракционные свойства DES [4; 5].

Целью настоящей работы является исследование экстракции ионов металлов (Li, Cu, Al и Fe), содержащихся в отработанных литий-железо-фосфатных (LFP) аккумуляторах, глубоким эвтектическим растворителем на основе коммерчески доступного экстрагента триизобутидфосфин сульфида (ТБФС) и природного и дешевого тимола.

Результаты

В рамках исследования установлены закономерности экстракции ионов Li(I), Cu(II), Al(III) и Fe(III) эвтектическим растворителем ТБФС/тимол в мольном соотношении компонентов 1:1. Исходная концентрация элементов составляла 0,01 моль/л. Получены коэффициенты распределения ионов металлов из индивидуальных растворов из раствора HCl в диапазоне концентраций от 0 до 5 моль/л. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации HCl на коэффициент распределения
ионов металлов из индивидуальных растворов

[HCl], моль/л	Коэффициент распределения			
	Li	Fe	Al	Cu
0	0	0	0	0,1
1	0,09	0,02	0,25	0,12
2	0,09	0,04	0,31	0,72
3	0,10	0,08	0,31	2,75
4	0,12	0,14	0,41	23,71
5	0,06	0,35	0,41	121,17

Как видно из табл. 1, экстракция меди(II) и железа(III) увеличивается при возрастании концентрации кислоты в водной фазе ввиду образования анионных комплексов меди и их распределения

в органическую фазу. Экстракция алюминия(III) и лития(I) незначительно увеличивается начиная с 1 М HCl, что можно объяснить общим ионным эффектом. Влияние концентрации протона на распределение при экстракции металлов известно давно. В этом влиянии наиболее часто встречается вариант, когда H^+ принимает непосредственное участие в образовании экстрагируемого соединения.

Получены коэффициенты распределения исследуемых ионов металлов из их смеси предложенным эвтектическим растворителем (табл. 2). Сравнивая результаты по извлечению ионов металлов из индивидуальных и смешанных растворов можно отметить следующее: 1) характер зависимости коэффициентов распределения ионов Cu(II) не изменяется и значения совпадают; 2) эффективность извлечения Fe(III) из смеси металлов увеличивается значительно при увеличении концентрации соляной кислоты, что можно связать с соэкстракцией анионных комплексов меди и железа; 3) экстракция Li(I) и Al(III) снизилась ввиду конкурирующей экстракции, происходящей в растворе смеси металлов.

Таблица 2

Влияние концентрации HCl на коэффициент распределения
ионов металлов из раствора смеси металлов

[HCl], моль/л	Коэффициент распределения			
	Li	Fe	Al	Cu
0	0	0	0	0,21
1	0	0	0	0,21
2	0	0	0	0,53
3	0	0,08	0	1,91
4	0	1,01	0	77,48
5	0	5,66	0	611

Как видно из полученных результатов, при таких исходных концентрациях металлов возможно селективное извлечение Cu и Fe с коэффициентами разделения 18 и 350 при концентрациях HCl 2 и 5 моль/л соответственно.

Таким образом, полученные результаты показывают, что экстракционная система с HDES может быть использована для выделения Cu(II) из солянокислого раствора, содержащего ионы Li, Fe, Al, при гидрометаллургической переработке LFP-аккумуляторов.

Выводы

Показана возможность селективного выделения ионов Cu(II) и Fe(III) из смешанного раствора, содержащего Li(I) и Al(III), с высокими коэффициентами разделения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке гидрометаллургического метода переработки активных материалов отработанных LFP-аккумуляторов.

Список источников

1. Yadav P.; Jie C. J.; Tan S.; Srinivasan M. Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries // J. Hazard. Mater. 2020. V. 399. Article 123068.
2. Kumar J., Neiber R. R., Park J., Ali Soomro R., Greene G. W., Ali Mazari S., Young Seo H., Hong Lee J., Shon M., Wook Chang D., Yong Cho K. Recent Progress in Sustainable Recycling of LiFePO₄-Type Lithium-Ion Batteries: Strategies for Highly Selective Lithium Recovery // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 431. Article 133993.
3. Huang Y., Han G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., Su S. A Stepwise Recovery of Metals from Hybrid Cathodes of Spent Li-Ion Batteries with Leaching-Flotation-Precipitation Process // J. Power Sources. 2016. V. 325. P. 555–564.
4. Yu L.-Y., Wu K.-J., He C.-H. Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 281. Article 119928.
5. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24, № 18. Article 14032.

References

1. Yadav P., Jie C. J., Tan S., Srinivasan M. Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries. *J. Hazard. Mater.*, 2020, V. 399, Article 123068.
2. Kumar J., Neiber R. R., Park J., Ali Soomro R., Greene G. W., Ali Mazari S., Young Seo H., Hong Lee J., Shon M., Wook Chang D., Yong Cho K. Recent Progress in Sustainable Recycling of LiFePO₄-Type Lithium-Ion Batteries: Strategies for Highly Selective Lithium Recovery. *Chem. Eng. J.*, 2022, V. 431, Article 133993.
3. Huang Y., Han G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., Su S. A Stepwise Recovery of Metals from Hybrid Cathodes of Spent Li-Ion Batteries with Leaching-Flotation-Precipitation Process. *J. Power Sources*, 2016, V. 325, pp. 555–564.
4. Yu L.-Y.; Wu K.-J.; He C.-H. Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 281. Article 119928.
5. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, V. 24, no. 18, Article 14032.

Информация об авторах

И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Т. Ю. Чикинёва — младший научный сотрудник;

Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Вошкин — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, зам. директора ИОНХ РАН.

Information about the authors

I. V. Zinov'eva — PhD (Chemistry), Researcher;

T. Yu. Chikineva — Research Assistant;

Y. A. Zakhodyaeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. A. Voshkin — Corr. Member RAS, DSc (Engineering), Deputy Director of IGIC RAS.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.

Научная статья
УДК 669.85/.86:004.4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.018

РЕЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ ИЗ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ P507 И CYANEX 272

Юлия Игоревна Курмаева¹, Михаил Александрович Афонин², Вера Васильевна Белова³

^{1, 2}Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

¹yuliyaK407@yandex.ru

²afonin18111956@yandex.ru

³belova@igic.ras.ru

Аннотация

Определены коэффициенты распределения РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) в системе P507-CYANEX 272-Isopar L-изооктанол-HCl в диапазоне концентраций: HCl от 0,5 до 4 моль/дм³, P507-CYANEX 272: 15,30 и 50 % массовых при температуре 298 К. Водная фаза содержала смесь хлоридов РЗЭ, полученных после отделения легких РЗЭ (La-Sm) из концентрата, полученного из лопарита на Соликамском магниевом заводе.

Ключевые слова:

ди(2,4,4-триметилпентил)фосфоновая кислота, P507, CYANEX 272, РЗЭ, реэкстракция, 2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты,

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке АО «ГК «Русредмет»» (г. Санкт-Петербург).

Для цитирования:

Курмаева Ю. И., Афонин М. А., Белова В. В. Реэкстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы из экстрагента на основе P507 и CYANEX 272 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 97–100. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.018.

Original article

STRIPPING OF MEDIUM-HEAVY REE FROM THE EXTRACTANT BASED ON P507 AND CYANEX 272

Yuliya I. Kurmaeva¹, Mikhail A. Afonin², Vera V. Belova³

^{1, 2}Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

³Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹yuliyaK407@yandex.ru

²afonin18111956@yandex.ru

³belova@igic.ras.ru

Abstract

The distribution coefficients of REE (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) in the P507-CYANEX 272-Isopar L-iso-octanol-HCl system were determined in the concentration range: HCl from 0.5 to 4 mol/dm³, P507- CYANEX 272: 15, 30 and 50 % by weight at a temperature 298 K. The aqueous phase contained a mixture of REE chlorides obtained after separation of light REE (La-Sm) from a concentrate obtained from loparite at the Solikamsk magnesium plant.

Keywords:

bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, P507, CYANEX 272, rareearth elements, stripping, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester

Funding:

The study was carried out with the support of JSC GC Rusredmet (Saint Petersburg).

For citation:

Kurmaeva Y. I., Afonin M. A., Belova V. V. Stripping of medium-heavy REE from an extractant based on P507 and CYANEX 272 // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 97–100. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.018.

Введение

Научно-технический прогресс, достигнутый за последние годы в народном хозяйстве, во многом обязан успешному применению материалов, в основе которых лежат редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ). Современное использование РЗЭ связано в основном с их применением в качестве катализаторов, магнитов и материалов автомобильной промышленности. Одним из наиболее широко используемых методов является экстракция. В последнее время для разделения РЗЭ среднетяжелой подгруппы применяют фосфорорганические кислоты P507 и Cyanex 272.

Целью работы является измерение коэффициентов распределения и расчет факторов разделения индивидуальных РЗЭ при рекстракции их хлороводородной кислотой из экстрактов смесью экстрагентов P507 и Cyanex 272.

Результаты

В настоящей работе были использованы экстрагенты Cyanex 272- $C_{16}H_{36}O_2P$ (рис. 1) и P507- $C_{16}H_{35}O_3P$ (рис. 2)

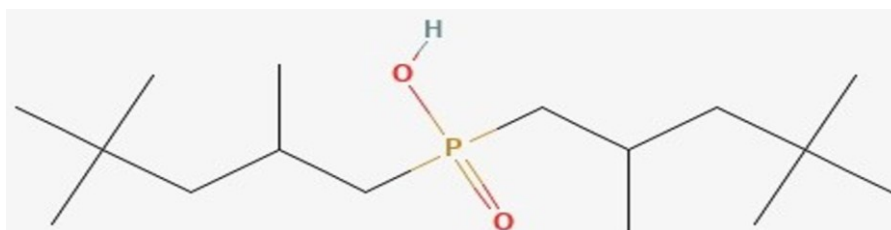


Рис. 1. Структурная формула ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты

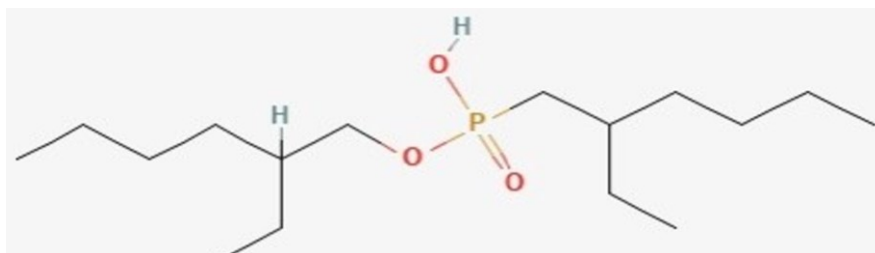
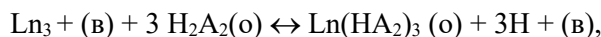


Рис. 2. Структурная формула 2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты

Экстракция РЗЭ экстрагентами Cyanex 272 и P507 протекает по катионообменному механизму и описывается следующим уравнением:



где Ln^{3+} — катион редкоземельного металла; H_2A_2 — димеры Cyanex 272 или P507.

Приготовление исходного раствора хлоридов РЗЭ.

Исходный раствор хлоридов РЗЭ был получен после экстракционного отделения легких РЗЭ (La-Sm) из концентрата, полученного из лопарита на Соликамском магниевом заводе. Состав раствора (г/дм³):

Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
2,89	0,25	3,3	5,57	0,19	0,60	0,022	4,00	0,073

Приготовление экстрагента

В качестве экстрагента использовалась смесь веществ P507 (KHP, Luoyang Zhongda Chemical Co)) и Cyanex 272 (Канада, Cytec Solvay Group) в мольном соотношении 1:1 в виде растворов в углеводородном

растворителе С13 (фракция С11–С13) с добавлением 15 об. % изоктанола. В ходе выполнения работы готовили растворы реэкстрагентов в С13 с концентрацией экстрагента от 15 до 50 мас. %.

При реэкстракции из экстрагента с составом 15 % изоктанол в растворителе С13 + 7,5 % P507 + 7,5 % Суапех 272 установлено, что за один контакт с 0,5 молярной HCl из экстракта, насыщенного РЗЭ, реэкстракция проходит полностью.

В таблице 1 указаны значения коэффициента распределения, в табл. 2 приведены факторы разделения при реэкстракции из экстрагента с концентрацией 30 %. Экстрагент: 15 % изоктанол в растворителе с 13 + 15 % P507 + 15 % Суапех 272. Экстракцию проводили экстрагентом в кислой форме. Реэкстракцию при О:В = 1:1 проводили из органической фазы, насыщенной РЗЭ, растворами хлороводородной кислоты.

Таблица 1

С HCl, моль/л	Коэффициент распределения									
	Y	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	TREO
0,5	7,5	0,054	0,072	0,16	0,87	0,43	0,84	1,31	1,23	1,21
1	0,14	0,007	0,008	–	0,033	–	0,09	–	0,54	–
2	0,018	0,003	–	–	–	–	–	–	0,11	–
3	0,012	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4	0,006	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2

С _{исх} , моль/л	Фактор разделения								
	Y/Eu	Gd/Eu	Tb/Gd	Dy/Tb	Dy/Ho	Er/Ho	Tm/Er	Tm/Yb	Er/Eu
0,5	140	1,35	2,17	5,56	2,05	1,97	1,56	1,06	15,7
1	18,7	1,19	–	–	–	–	–	–	12,2
2	5,25	–	–	–	–	–	–	–	–

В таблице 3 указаны значения коэффициента распределения, на рис. 3 приведены коэффициенты распределения Y, а на рис. 4 — Er. В табл. 4 приведены факторы разделения при реэкстракции раствором концентрации 50 %. Экстрагент: 15 % изоктанол в растворителе с 13 + 25 % P507 + 25 % Суапех 272. Экстракцию проводили экстрагентом в кислой форме. Реэкстракцию при О:В = 1:1 проводили из органической фазы, насыщенной РЗЭ, растворами хлороводородной кислоты.

Таблица 3

С HCl, моль/л	Коэффициент распределения								
	Y	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	TREO
0,5	2,47	0,068	0,082	0,33	0,87	1,66	3,36	13,9	0,45
1	0,13	0,002	0,003	–	0,017	–	0,20	1,24	–
2	0,013	0,001	–	–	–	–	–	–	–
3	0,004	0,0006	–	–	–	–	–	–	–
4	0,002	–	–	–	–	–	–	–	м

Таблица 4

С _{исх} , моль/л	Фактор разделения						
	Y/Eu	Gd/Eu	Tb/Gd	Dy/Tb	Ho/Dy	Er/Ho	Er/Eu
0,5	36,0	1,20	3,98	2,67	1,89	2,03	49,0
1	45,5	1,09	–	–	–	–	69,64
2	8,88	–	–	–	–	–	–
3	6,69	–	–	–	–	–	–

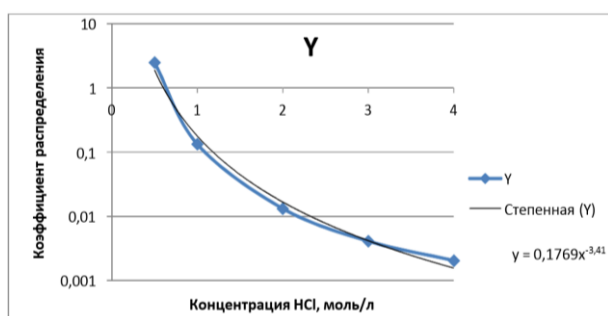


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Y при экстракции хлороводородной кислотой при концентрации экстрагента 50 %

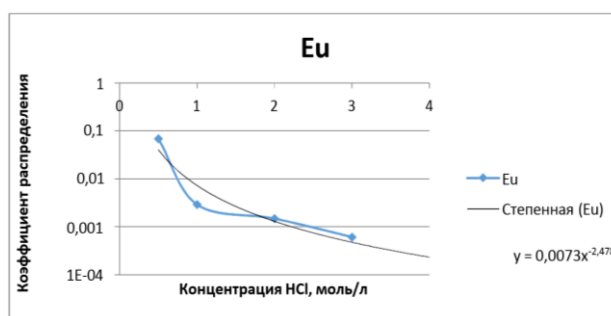


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu при экстракции хлороводородной кислотой при концентрации экстрагента 50 %

Выводы

Полученные данные позволяют определить оптимальные концентрации хлороводородной кислоты в секциях промывки и реэкстракции в каскадах получения индивидуальных РЗЭ среднетяжелой подгруппы РЗЭ.

Информация об авторах

Ю. И. Курмаева — аспирант;

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук;

В. В. Белова — ведущий научный сотрудник, доктор химических наук.

Information about the authors

Y. I. Kurmaeva — Postgraduate Student;

M. A. Afonin — Associate Professor, Ph.D.;

V. V. Belova — Leading Researcher, DSc (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 11.07.2025; одобрена после рецензирования 01.08.2025; принята к публикации 15.08.2025.
The article was submitted 11.07.2025; approved after reviewing 01.08.2025; accepted for publication 15.08.2025.

Научная статья
УДК 669.85/.86:004.4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.019

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ЭКСТРАКЦИОННЫХ КАСКАДОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Виталий Александрович Федоров¹, Михаил Александрович Афонин²

^{1, 2}Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

¹fva96@mail.ru

²afonin18111956@yandex.ru

Аннотация

Рассматриваются особенности процессов экстракционного получения редкоземельных металлов (РЗМ) и их информационное описание в виде 3D-моделей. Предложена математическая модель для проектирования и эксплуатации экстракционных каскадов, позволяющая решать задачи выбора количества экстракторов и определения расходов потоков фаз и обеспечивающая требуемую степень извлечения РЗМ, для различных типов сырья, экстрагентов, типов экстракторов и составов входных потоков водной и органической фаз.

Ключевые слова:

цифровая информационная модель, экстракционный каскад, редкоземельные металлы, математическое моделирование, 3D-модель, технологическое проектирование, экстракция, PlantLinker

Благодарности:

разработка выполнена в рамках прикладной НИР «Разработка программного комплекса для технологического проектирования промышленных экстракционных каскадов» по договору СПбГТИ(ТУ) и АО «ГК «Русредмет» (Санкт-Петербург).

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

Для цитирования:

Федоров В. А., Афонин М. А. Программный комплекс для расчета экстракционных каскадов по получению редкоземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 101–107. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.019.

Original article

SOFTWARE PACKAGE FOR CALCULATION OF EXTRACTION CASCADES FOR OBTAINING RARE EARTH METALS

Vitalii A. Fedorov¹, Mikhail A. Afonin³,

^{1, 2}Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

¹fva96@mail.ru

²afonin18111956@yandex.ru

Abstract

The features of the processes of extraction of rare earth metals (REM) and their information description in the form of 3D models are considered. A mathematical model for the design and operation of extraction cascades was proposed. It enabled us to solve the problems of selecting the number of extractors and determining the phase flow rates that ensure the required degree of REE extraction for various types of raw materials, extractants, types of extractors, and the composition of input flows of aqueous and organic phases.

Keywords:

digital information model, extraction cascade, rare earth metals, mathematical modeling, 3D model, process design, extraction, PlantLinker

Acknowledgments:

The development was carried out within the framework of the applied research project "Development of a software package for the technological design of industrial extraction cascades" under an agreement between SPbGTI (TU) and JSC GC Rusredmet (St. Petersburg).

Funding:

The study was carried out with the support of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30029).

For citation:

Fedorov V. A., Afonin M. A. Software package for calculation of extraction cascades for obtaining rare earth metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 101–107. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.019.

Введение

Развитие информационных технологий связи, наукоемкого приборостроения, необходимость создания экологически чистых технологий, альтернативных источников энергии на современном этапе увеличили спрос в редкоземельных металлах (РЗМ), которые сегодня являются главными составляющими при создании новых материалов [1].

Целью работы является разработка программного комплекса, который позволяет для заданного типа и состава сырья, типа экстрагента, требований к производительности и степеням извлечения РЗМ выбрать оборудование, сформировать топологию каскада и выполнить его поверочный расчет для определения расходов потоков водной и органической фазы, обеспечивающих заданную производительность и степени извлечения РЗМ.

Результаты

Поставлены задачи технологического проектирования и эксплуатации каскада процессов экстракции РЗМ.

Технологическое проектирование экстракционных каскадов для извлечения РЗМ осуществляется в соответствии с техническим заданием (ТЗ) на проектирование:

$$TZ = \{R, T_{Ex}, T_{sol}, T_{add}, G_0, I_j^0, j = 1, \dots, N_b\}, \quad (1)$$

где $R = \{T_R, C_{вхj}, j = 1, \dots, N_b\}$ — характеристики сырья; T_R — тип сырья; $C_{вхj}$ — входная концентрация j -й базовой формы, моль/дм³; T_{Ex} — тип экстрагента; T_{sol} — тип растворителя; T_{add} — тип солибилизирующей добавки; G_0 — требуемая производительность каскада, дм³/ч; I_j^0 — требуемая степень извлечения j -й базовой формы, %.

Задача технологического проектирования экстракционного каскада заключается в следующем.

Для характеристик процесса экстракции РЗМ, указанных в техническом задании TZ : выбрать из базы данных оборудования экстрактор с характеристиками $H_{ext} = \{T_e, V, \tau\}$, рабочий объем V которого обеспечивает заданную производительность G_0 при времени пребывания τ ; сформировать топологию экстракционного каскада (схему соединения экстракторов по водной и органической фазам) $M_{WO} = \{M_W, M_O\}$, состоящего из N_{ap} экстракторов с характеристиками H_{ext} ; выполнить поверочный расчет экстракционного каскада сформированной топологии, используя математическую модель процесса экстракции $Y = F(X, U, A)$, которая позволяет, варьируя расходы входных и выходных потоков водной и органической фаз $U = \{F_{oinp}, F_{oout}, F_{winp}, F_{wout}\}$, определить их значения, обеспечивающие выполнение требований ТЗ к степеням извлечения базовых форм, включая РЗМ, $I_j \geq I_j^0, j = 1, \dots, N_b$ [2].

Задача эксплуатации экстракционного каскада заключается в обеспечении таких расходов входных и выходных потоков водной и органической фаз, при которых в условиях заданной топологии каскада обеспечиваются степени извлечения всех базовых форм, включая РЗМ, не ниже требуемых значений, указанных в ТЗ.

В постановке задачи проектирования использованы следующие обозначения: T_e — тип экстрактора; V — рабочий объем экстрактора, дм³; τ — время пребывания в экстракторе, ч; M_W — матрица связей экстракторов по водной фазе; M_O — матрица связей экстракторов по органической фазе; N_{ap} — количество экстракторов; X — вектор входных параметров процесса; A — вектор коэффициентов математической модели; F_{oinp} — вектор расходов входных потоков в органической фазе, дм³/ч; F_{oout} — вектор расходов выходных потоков в органической фазе, дм³/ч; F_{winp} — вектор расходов входных потоков в водной фазе, дм³/ч; F_{wout} — вектор расходов выходных потоков в водной фазе, дм³/ч.

Получены и обработаны экспериментальные данные по изотермам экстракции РЗМ с использованием ТБФ для определения коэффициентов математической модели экстракции — термодинамических констант образования химических форм и параметров неидеальности фаз экстракционной системы, на основе которых вычисляются концентрационные константы равновесия химических реакций (рис. 1). Полученные результаты являются основой для разработки подсистемы обработки экспериментальных данных по изотермам экстракции, позволяющей формировать значения коэффициентов математической модели для различных типов и компонентных составов сырья и экстрагентов [3–5].

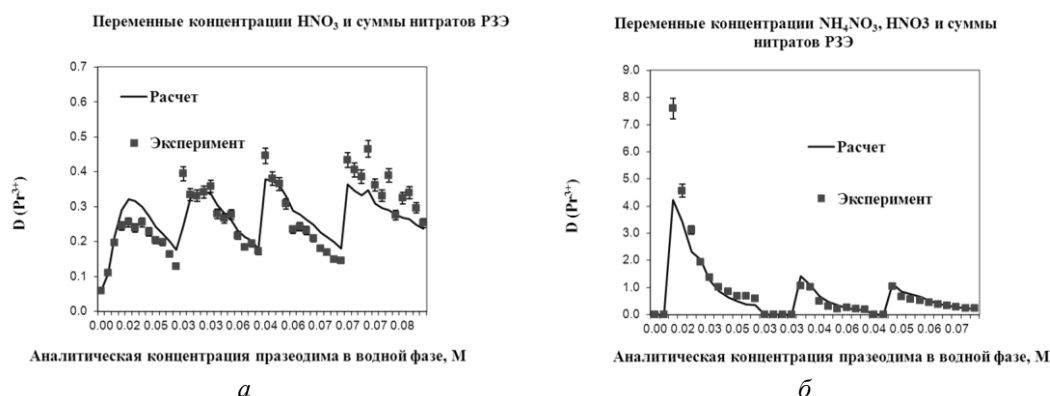


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения нитрата празеодима от равновесной его концентрации в водной фазе. Переменная концентрация HNO_3 (а), переменная концентрация NH_4NO_3 (б). Экстрагент — 100 % ТБФ

Принцип работы программного комплекса проиллюстрирован на примере простейшего противоточного экстракционного каскада из трех экстракторов и простейшего процесса извлечения лантана из азотнокислого раствора три-н-бутилфосфатом (100 %). Схема каскада представлена на рис. 2.

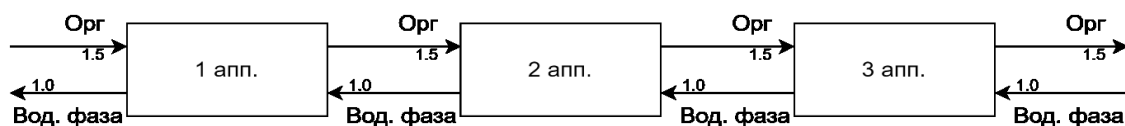
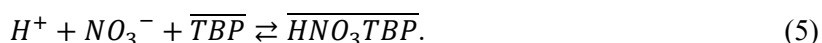
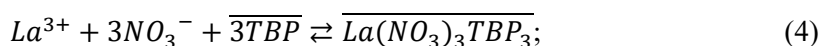


Рис. 2. Схема экстракционного каскада для извлечения лантана

Процесс экстракции, протекающий на каждой ступени каскада, описывается следующей совокупностью из 4 химических реакций:



Разработан модуль математического обеспечения в каскадах с различной конфигурацией.

Для построения математической модели процесса экстракции лантана три-н-бутилфосфатом приняты допущения о достижении экстракционной системой, в которой протекают химические реакции, равновесного состояния, взаимной нерастворимости водной и органической фаз, а также о постоянстве их объемов, идеальном смешении фаз, выполнении закона действующих масс и изотермическом характере процесса.

Получена система нелинейных алгебраических уравнений для вычисления равновесных концентраций базовых химических форм в водной и органической фазах [6]:

$$C_{k,1}^w + \alpha_{1,1}K_1C_{k,1}^w|\alpha_{1,1}|C_{k,2}^w|\alpha_{1,2}| + \beta\alpha_{4,1}K_4C_{k,1}^w|\alpha_{4,1}|C_{k,2}^w|\alpha_{4,2}|C_{k,4}^o|\alpha_{4,4}| = C_{k-1,1}^w; \quad (6)$$

$$C_{k,2}^w + \alpha_{1,2}K_1C_{k,1}^w|\alpha_{1,1}|C_{k,2}^w|\alpha_{1,2}| + \alpha_{2,2}K_2C_{k,2}^w|\alpha_{2,2}|C_{k,3}^w|\alpha_{2,3}| + \beta(\alpha_{3,2}K_3C_{k,2}^w|\alpha_{3,2}|C_{k,3}^w|\alpha_{3,3}|C_{k,4}^o|\alpha_{3,4}| + \alpha_{4,2}K_4C_{k,1}^w|\alpha_{4,1}|C_{k,2}^w|\alpha_{4,2}|C_{k,4}^o|\alpha_{4,4}|) = C_{k-1,2}^w; \quad (7)$$

$$C_{k,3}^w + \alpha_{2,3}K_2C_{k,2}^w|^{\alpha_{2,2}}|C_{k,3}^w|^{\alpha_{2,3}} + \beta\alpha_{3,3}K_3C_{k,2}^w|^{\alpha_{3,2}}|C_{k,3}^w|^{\alpha_{3,3}}|C_{k,4}^o|^{\alpha_{3,4}} = C_{k-1,3}^w; \quad (8)$$

$$C_{k,4}^o + \alpha_{3,4}K_3C_{k,2}^w|^{\alpha_{3,2}}|C_{k,3}^w|^{\alpha_{3,3}}|C_{k,4}^o|^{\alpha_{3,4}} + \alpha_{4,4}K_4C_{k,1}^w|^{\alpha_{4,1}}|C_{k,2}^w|^{\alpha_{4,2}}|C_{k,4}^o|^{\alpha_{4,4}} = C_{k+1,4}^o, \quad (9)$$

где $C_{k-1,j}^w$ — равновесная концентрация j -й химической формы в водной фазе в $(k-1)$ -м экстракторе (концентрация j -й химической формы в потоке водной фазы на входе в k -й экстрактор), моль/дм³; $C_{k,j}^w$ — равновесная концентрация j -й химической формы в водной фазе в k -м экстракторе, моль/дм³; $C_{k,j}^o$ — равновесная концентрация j -й химической формы в органической фазе в k -м экстракторе, моль/дм³; $C_{k+1,j}^o$ — равновесная концентрация j -й химической формы в органической фазе в $(k+1)$ -м экстракторе (концентрация j -й химической формы в потоке органической фазы на входе в k -й экстрактор), моль/дм³; K_i — константа равновесия i -й реакции, дм³/моль; α_{ij} — стехиометрический коэффициент j -й химической формы в i -й реакции; β — соотношение расходов потоков водной и органической фаз.

Степень извлечения целевого компонента вычисляется как его количество в потоке экстракта, выходящем из первого экстрактора каскада, к его количеству в питающем водном растворе, подаваемом в первый экстрактор:

$$I = \frac{F_o C_{1,7}^o}{F_w C_{0,3}^w} 100 = \beta \frac{C_{1,7}^o}{C_{0,3}^w} 100, \quad (10)$$

где F_w, F_o — расходы потоков водной и органической фаз, дм³/ч.

Поскольку в экстракте лантан находится в виде комплекса $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{TBP}_3$, в числителе формулы стоит равновесная концентрация этого комплекса в органической фазе $C_{1,7}^o$.

Программное обеспечение подсистемы разработано на объектно-ориентированном языке визуального программирования C#. Пример вывода результатов распределения концентраций базовых химических форм в органической фазе представлен на рис. 3.

В таблице представлено сравнение результатов экстракции лантана в каскадах из 3 и 4 экстракторов.



Рис. 3. Распределение концентраций базовых химических форм в органической фазе

Сравнение результатов экстракции для 3 и 4 экстракторов

Характеристика	Количество экстракторов	
	3	4
Концентрация La в органической фазе на выходе из 3, 4 аппарата, моль/дм ³	0,256	0,271
Степень извлечения, %	75,96	80,11

Из таблицы следует, что при увеличении количества экстракторов увеличивается степень извлечения лантана. Это подтверждает работоспособность созданной компьютерной модели процесса экстракции и возможность ее применения для поверочного расчета экстракционных каскадов с различным количеством ступеней.

В отечественной САПР PlantLinker разработаны 3D-модели лабораторного и промышленного экстрактора смесительно-отстойного типа, на основе которых выполнена сборка 3D-моделей экстракционных каскадов из 3 и 48 ступеней. Результаты тестирования разработанной подсистемы выбора экстракторов и формирования топологий экстракционных каскадов с различными схемами соединения экстракторов по водной и органической фазам на примерах 3D-моделей единичного лабораторного экстрактора и каскада из трех экстракторов подтвердили работоспособность системы как инструмента для автоматизированного проектирования экстракционных каскадов (рис. 4–6).

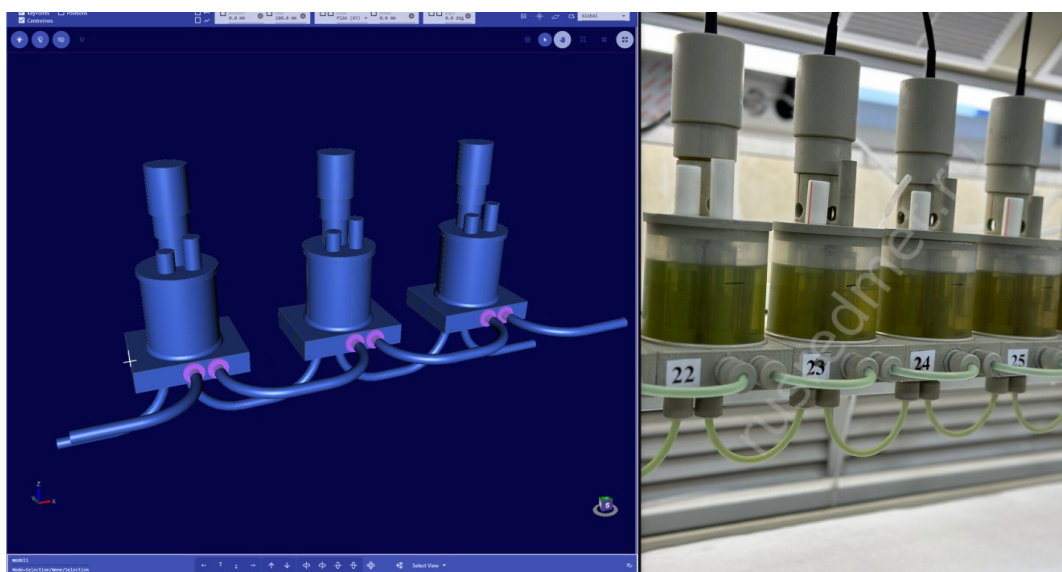


Рис. 4. 3D-модель единичного лабораторного экстрактора в скомпонованном виде каскада из трех экстракторов, обвязанного патрубками органической и водной фаз и моделируемый технический объект (справа)

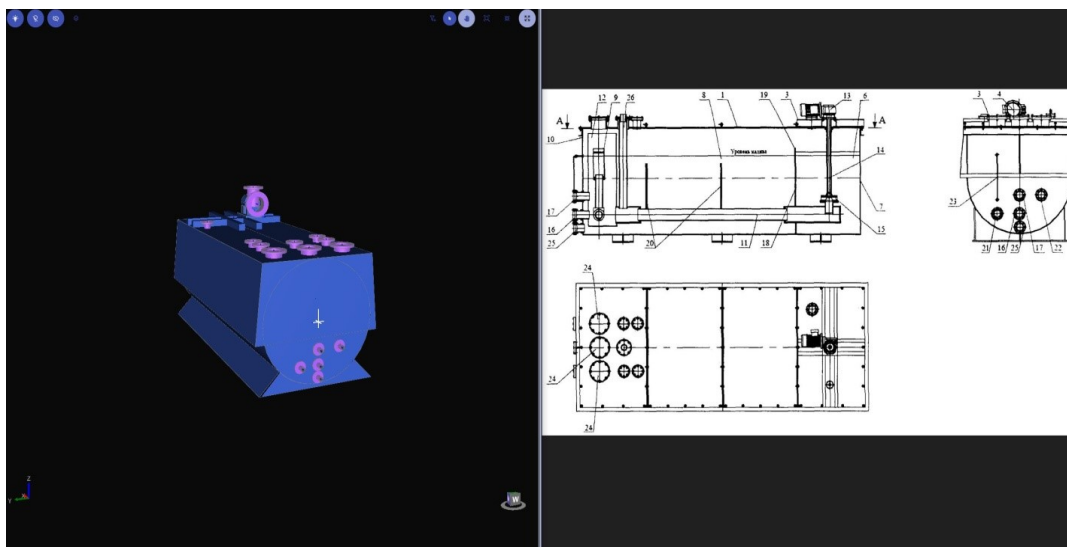


Рис. 5. 3D-модель единичного промышленного смесительно-отстойного экстрактора и моделируемый технический объект (справа)

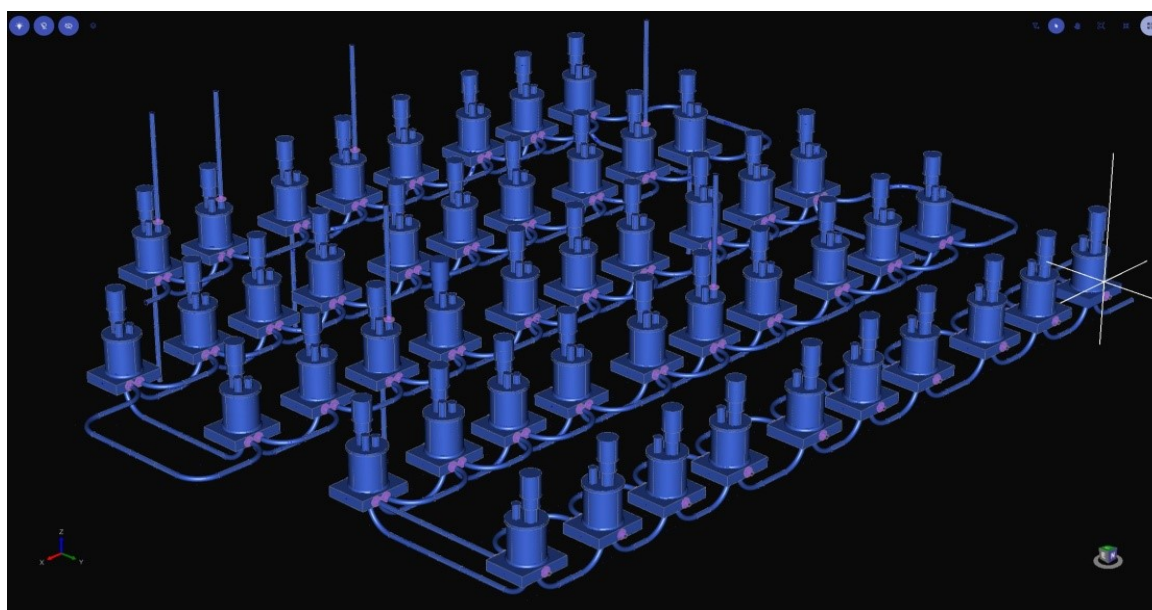


Рис. 6. 3D-модель экстракционного каскада из 48 экстракторов

Выводы

Разработанный программный комплекс для технологического проектирования экстракционных каскадов протестирован по данным процесса извлечения лантана с помощью ТБФ в каскадах из 3 и 4 экстракторов. Как показали результаты вычислительного эксперимента, с увеличением количества ступеней в каскаде растет степень извлечения РЗМ. Результаты тестирования подтвердили работоспособность программного обеспечения для данного класса объектов проектирования.

Список источников

1. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. *Металлургия редкоземельных металлов* /. 2-е изд., стер. М.: Юрайт, 2024. 501 с. ISBN 978-5-534-12813-0.
2. Чистякова Т. Б., Федоров В. А., Плonsкий В. Ю., Козлов А. В. Программный комплекс для автоматизации технологического проектирования экстракционных каскадов редкоземельных элементов // *Математические методы в технологиях и технике*. 2024, № 7. С. 45–50.
3. База данных и математическая модель экстракции РЗЭ цериевой подгруппы в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O--ТБФ}$ с учетом ассоциации экстрагента и диссоциации азотной кислоты / М. А. Афонин, В. В. Шатов, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов, Л. В. Красников, А. В. Нечаев // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Спецвыпуск*. 2015. № 5 (31). С. 53–57.
4. Технологические схемы получения индивидуальных редкоземельных элементов цериевой подгруппы из хлоридных сред экстрагентом на основе P507 / М. А. Афонин, А. С. Сибилев, А. А. Блохин, А. В. Нечаев // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*. 2023. Т. 14, № 2. С. 18–21.
5. Афонин М. А. Описание экстракции азотной, плавиковой и фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2013. № 20 (46). С. 22–29.
6. Евсеев А. М., Николаева Л. С. *Математическое моделирование химических равновесий*. М.: Изд-во Московского университета, 1988. 192 с.

References

1. Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. *Metallurgiya redkozemel'nykh metallov* [Metallurgy of rare earth metals]. Moscow, Yurait, 2024, 501 p. (In Russ.).
2. Chistyakova T. B., Fedorov V. A., Plonsky V. Yu., Kozlov A. V. Programmnyi kompleks dlya avtomatizatsii tekhnologicheskogo proektirovaniya ekstraktsionnykh kaskadov redkozemel'nykh elementov [Software package for automation of technological design of extraction cascades for rare earth elements]. *Matematicheskie metody v tekhnologiyakh i tekhnike* [Mathematical Methods in Technologies and Engineering], 2024, no. 7, pp. 45–50. (In Russ.).

3. Afonin M. A., Shatov V. V., Sibilev A. S., Smirnov A. V., Krasnikov L. V., Nechaev A. V. Baza dannykh i matematicheskaya model' ekstraktsii RZE tserievoi podgruppy v sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ s uchetom assotsiatsii ekstragenta i dissotsiatsii azotnoi kisloty [Database and mathematical model of extraction of rare earth elements of the cerium subgroup in the $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ system, taking into account the association of the extractant and the dissociation of nitric acid]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie. Spetsvypusk* [Proceedings of the Kola Science Centre of the RAS. Chemistry and Materials Science. Special issue], 2015, no. 5 (31), pp. 53–57. (In Russ.).
4. Afonin M. A., Sibilev A. S., Blokhin A. A., Nechaev A. V. Tekhnologicheskie skhemy polucheniya individual'nykh redkozemel'nykh elementov tserievoi podgruppy iz khlordnykh sred ekstragentom na osnove P507 [Technological schemes for obtaining individual rare earth elements of the cerium subgroup from chloride media using an extractant based on P507]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Science Centre of the RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, vol. 14, no. 2, pp. 18–21. (In Russ.).
5. Afonin M. A. Opisanie ekstraktsii azotnoi, plavikovo i fosforno kisloty tri-n-butilfosfatom [Description of the extraction of nitric, hydrofluoric and phosphoric acids with tri-n-butyl phosphate]. *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Izvestiya of the Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2013, no. 20 (46), pp. 22–29. (In Russ.).
6. Evseev A. M., Nikolaeva L. S. *Matematicheskoe modelirovanie khimicheskikh ravnovesii* [Mathematical modeling of chemical equilibria]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1988, 192 p. (In Russ.).

Информация об авторах

В. А. Федоров — аспирант;

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук.

Information about the authors

V. A. Fedorov — Postgraduate Student;

M. A. Afonin — Associate Professor, PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 24.06.2025; одобрена после рецензирования 15.07.2025; принята к публикации 29.07.2025.
The article was submitted 24.06.2025; approved after reviewing 15.07.2025; accepted for publication 29.07.2025.

Научная статья
УДК 546.831
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ И СЫРЬЯ

**Роман Сергеевич Воронов¹, Елена Семеновна Копарулина², Василий Викторович Кучин³,
Данил Антонович Берестов⁴, Мария Юрьевна Зубкова⁵, Александр Гусманович Зиганшин⁶**

^{1–6}АО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

¹RSVoronov@rosatom.ru, liw.new@yandex.ru

²EISKoparulina@rosatom.ru

³VVKuchin@rosatom.ru

⁴DABerestov@rosatom.ru

⁵MYZubkova@rosatom.ru

⁶AGZiganshin@rosatom.ru

Аннотация

Проведены исследования получения высокодисперсного порошка циркония кальциетермическим восстановлением ZrO_2 . Установлено влияние сырья и режимов получения на свойства продукта. Выделены проблемы, требующие дополнительных исследований. Все используемые материалы и оборудование доступны на АО ЧМЗ.

Ключевые слова:

порошок циркония, восстановление диоксида циркония кальцием, кальциетермия, кальциетермическое восстановление, диоксид циркония, кальций

Для цитирования:

Исследование получения порошка циркония кальциетермического в зависимости от режимов и сырья / Р. С. Воронов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020.

Original article

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION OF ZIRCONIUM POWDER BY CALCIUM REDUCTION DEPENDING ON THE MODES AND RAW MATERIALS

**Roman S. Voronov¹, Elena S. Koparulina², Vasiliy V. Kuchin³, Danil A. Berestov⁴, Maria Yu. Zubkova⁵,
Aleksandr G. Ziganshin⁶**

^{1–6}JSC Chepetsk Mechanical Plant, Glazov, Russia

¹liw.new@yandex.ru

²EISKoparulina@rosatom.ru

³VVKuchin@rosatom.ru

⁴DABerestov@rosatom.ru

⁵MYZubkova@rosatom.ru

⁶AGZiganshin@rosatom.ru

Abstract

Studies of the production of highly dispersed zirconium powder by calciothermal reduction of ZrO_2 have been conducted. The influence of raw materials and production modes on the properties of the product has been established. The problems requiring additional research are highlighted. All materials and equipment used are available at JSC ChMZ.

Keywords:

zirconium powder, reduction of zirconium dioxide by calcium, calciothermy, calciothermic reduction, zirconium dioxide, calcium

For citation:

Investigation of the production of zirconium powder by calcium reduction depending on the modes and raw materials / R. S. Voronov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020.

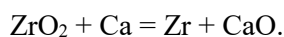
Введение

Порошок циркония представляет собой мелкодисперсные частицы, обладающие уникальными свойствами: высокой химической стойкостью, пирофорностью, высокой температурой горения

и энергоснабжением, твердостью и износостойкостью. Однако существующие технологии его производства не всегда удовлетворяют современным требованиям, что подчеркивает актуальность разработки новых подходов.

Порошки циркония производятся с помощью различных методов: электролизом расплава солей, гидрированием-дегидрированием и термическим восстановлением соединений циркония (K_2ZrF_6 , ZrO_2 , $ZrCl_4$, ZrF_4) активными металлами, такими как натрий и кальций.

Ранее до 1991 г. в Донецке существовало единственное в СССР производство порошков циркония кальцие- (ПЦрК) и натриетермических (ПЦрН). На сегодняшний день АО «Чепецкий механический завод» смог освоить технологию производства мелкодисперсных порошков циркония. Данная работа сфокусирована на получении порошка циркония из диоксида циркония (ДЦ) кальциетермическим способом. Реакцию восстановления можно описать следующим химическим уравнением:



Получение ПЦрК имеет определенные преимущества в сравнении с ПЦрН, среди которых отсутствие строгих мер техники безопасности при работе с щелочным металлом, более простой контроль характеристик продукта путем варьирования параметров процесса (дисперсности исходного оксида, температуры, скорости нагрева, давления), можно целенаправленно влиять на размер, форму и плотность частиц конечного порошка [1]. Кроме того, частицы получаются более плотными и менее пористыми, чем у натриетермического порошка, что снижает его пирофорность и упрощает обращение.

С другой стороны, при получении ПЦрК необходимо соблюдать требования к герметичности оборудования (реторт), работающих при высоких температурах, поэтому процесс является высокоэнергетическим. Также требуются сложные стадии выщелачивания для удаления оксида кальция (CaO) и железа.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья для восстановления использовались два вида порошков диоксида циркония: ДЦ № 1 и ДЦ № 2. Восстановителем являлся кальций металлический в виде гранул ТУ 083.5.290-92 марки А. Все используемые материалы являются продукцией АО ЧМЗ.

Для исследования полученных порошков циркония кальциетермического были использованы следующие методики анализа: 1) гранулометрический состав порошков циркония измеряли с помощью лазерного анализатора частиц Wintrac 3000 методами лазерной дифракции и фотоседиментации на приборе ФСХ-6К; 2) определение площади удельной поверхности порошков производили на приборе ПСХ-8; 3) измерение содержания массовых долей элементов проводилось в центральной аналитической лаборатории АО ЧМЗ по следующим методикам: хлор-фотометрическим методом; кальций и железо — атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой; углерод — инфракрасно-абсорбционным методом; водород — методом высокотемпературной экстракции; цирконий активный — методом, описанным в ТУ 48-4-234-84 [2]; содержание влаги — методом, описанным в ТУ 48-4-234-84 [2].

Экспериментальная часть

Для отработки технологии получения ПЦрК была проведена серия лабораторных экспериментов, рассчитанных на получение 250–350 г целевого продукта. В ходе исследований были отработаны несколько режимов проведения процесса восстановления, частично основанных на ранее опубликованных работах [3–5].

В первой серии экспериментов был использован ДЦ № 1. Процесс проводился в вакууме при постепенном нагреве шихты до температуры прохождения реакции (резкого роста температуры) с последующей выдержкой. Полученная реакционная масса замачивалась в воде для гашения избытка кальция и образовавшегося в ходе реакции оксида кальция, после чего обрабатывалась соляной кислотой до слабокислой реакции среды.

Данный режим не обеспечил требуемой степени восстановления: массовая доля активного циркония в продукте не превышала 84,5 %.

Вторая серия экспериментов отличалась двухстадийностью процесса — сначала процесс проводился под вакуумом, а потом в среде аргона. Температура начала реакции в данных экспериментах была на 100–110 °С ниже, чем в ранее проводимых, а температура окончания реакции превышала предыдущие значения на 200–250 °С. Обработка реакционной массы осталась без изменений. Использование этого режима на лабораторной установке позволило повысить долю активного циркония до 95,2 %.

На основании полученных результатов были проведены опытно-промышленные испытания с расчетной производительностью до 8 кг за процесс. По результатам испытаний получился продукт с массовой долей активного циркония свыше 96,5 %. Что касается удельной поверхности и гранулометрического состава порошка, они составили не более 1 600 см²/г и 40 % (мас.) фракции <10 мкм соответственно.

По аналогичному режиму проведения процесса был опробован ДЦ № 2. Его отличительными характеристиками являются более дисперсный гранулометрический состав и морфология поверхности. Распределение частиц по размеру определялось с помощью лазерной дифракции на Wintrac 3000 и представлено на рис. 1. Морфология поверхности ДЦ № 1 и № 2 представлена на рис. 2.

Использование ДЦ № 2 позволило получить порошок циркония со следующими характеристиками: удельная поверхность — свыше 2 000 см²/г, массовая доля фракции размером менее 10 мкм — до 80 % (мас.). Следует отметить аномально высокие значения (>100 %) массовой доли активного циркония, полученные при химическом анализе продукта, аналогичные данные получены в лаборатории потребителя. Единственным параметром, который требует дополнительного внимания, является содержание кальция: при норме <0,05 % его массовая доля в продукте в среднем составила 0,2 %, что указывает на необходимость разработки дополнительных стадий очистки для его удаления.

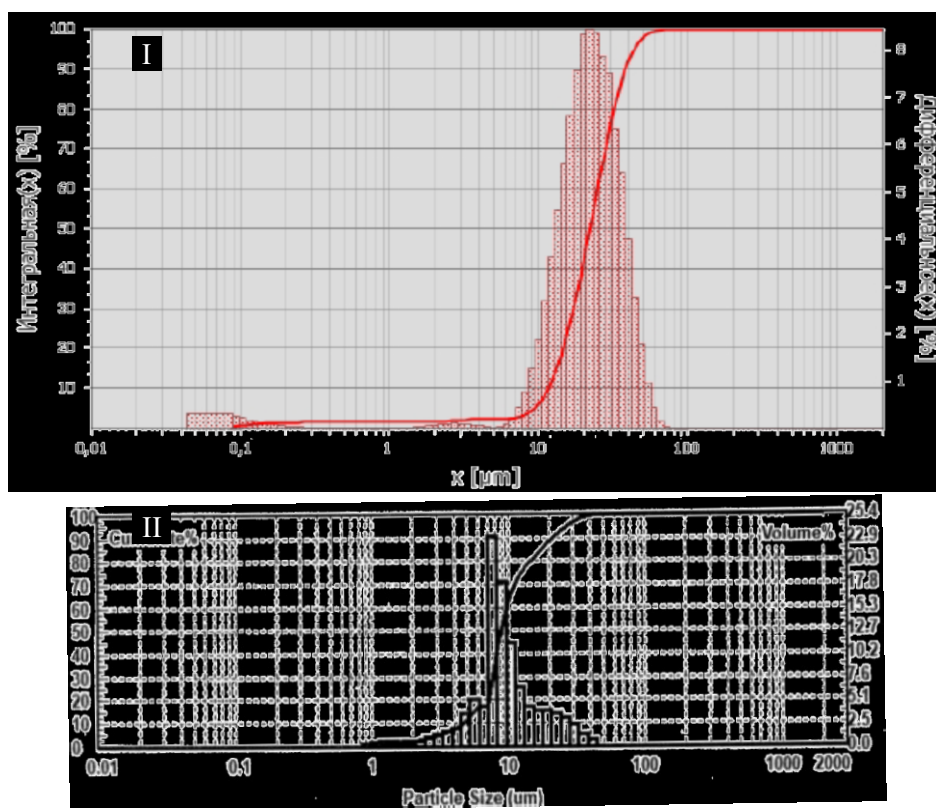


Рис. 1. Распределение частиц в порошках ДЦ № 1 (I) и ДЦ № 2 (II)

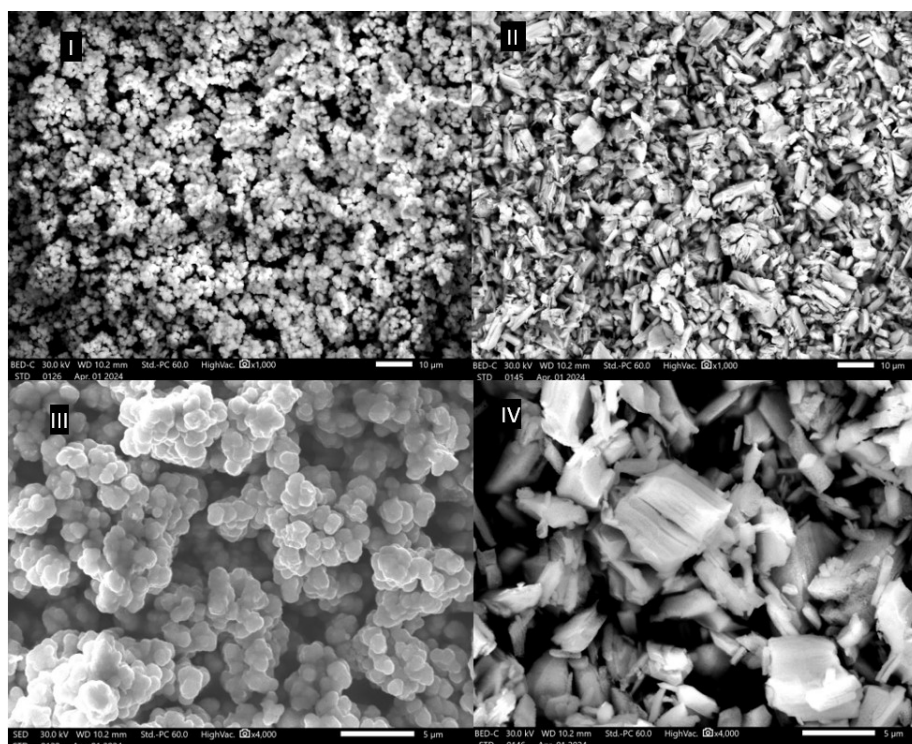


Рис. 2. Морфология поверхности порошков ДЦ № 1 при увеличении $\times 1\,000$ и $\times 4\,000$ (I, III) и ДЦ № 2 при увеличении $\times 1\,000$ и $\times 4\,000$ (II, IV)

Результаты и обсуждение

Прямой нагрев смеси ДЦ № 1 и кальция под вакуумом показал недостаточную эффективность. Внедрение двухстадийного режима с предварительной выдержкой и последующим проведением реакции в атмосфере аргона позволило существенно повысить степень восстановления. Снижение температуры начала экзотермической реакции и более высокий пик температуры свидетельствуют о более полном и интенсивном протекании процесса, что связано с эффективным удалением летучих примесей на стадии предварительного вакуумирования.

Отработан режим для опытно-промышленных испытаний, который позволил получать товарный продукт. Однако было установлено, что увеличение масштаба процесса приводит к ухудшению гранулометрического состава и снижению удельной поверхности продукта. Это объясняется более высоким тепловыделением в большом объеме реакционной массы, ведущим к спеканию частиц циркония.

Возможным решением может быть добавление флюса, в качестве которого может быть использован оксид кальция (CaO) или хлорид кальция (CaCl_2). Однако данное решение может повлечь за собой трудности, связанные с дополнительным контролем влажности флюса и другими особенностями эксплуатации.

Ключевой нерешенной задачей осталось повышенное содержание кальция. Данный факт указывает на то, что стандартного режима вакуумной сепарации и кислотного выщелачивания недостаточно для эффективного удаления остаточного восстановителя из высокодисперсного продукта и требуется разработка дополнительных стадий очистки.

Заключение

В результате проведенных исследований были получены экспериментальные данные о влиянии режимов восстановления и дисперсности исходного сырья на свойства кальциетермического порошка циркония. Разработана технология, позволяющая получать кальциетермический порошок циркония свыше 2 кг за процесс с содержанием активного $\text{Zr} > 96,5\%$. Также определено направление дальнейших исследований — снижение содержания кальция.

Список источников

1. Влияние условий протекания реакции восстановления фторцирконата калия металлическим натрием / Р. С. Воронов и др. // Материалы XVII научно-технической конференции молодых специалистов «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» (Нижний Новгород, 17–19 сентября 2024 г.). Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2024. С. 111–115.
2. Порошок циркония кальциетермический. Технические условия ТУ 48-4-234-84. Министерство цветной металлургии СССР, 1984.
3. Сорокин Д. В., Орлов В. М., Крыжанов М. В. Исследование кальциетермического восстановления оксида циркония // Материалы XII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20 апреля 2018 г.). Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. С. 71–76.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Лещинская А. Г., Ярошенко В. В., Коршунов К. В. Получение и физико-химические свойства кальциетермического порошка циркония в качестве компонента пиротехнических составов // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 3. С. 128–129. DOI 10.15372/FGV20220313.
5. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с

References

1. Voronov R. S., Koparulina E. S., Polyansky A. I., Poylova M. V., Bobrov A. I., Kuchin V. V., Shtutsa M. G. Vliyanie uslovij protekaniya reakcij vosstanovleniya fluorcirkonata kaliya metallicheskim natriem [Influence of the conditions of the reaction of reduction of potassium fluorocirconate with metallic sodium]. *Materialy XVII nauchno-tehnicheskoy konferencii molodykh specialistov "Vysokie tekhnologii atomnoj otrasli. Molodezh' v innovacionnom processe"* (Nizhnij Novgorod, 17–19 sentyabrya 2024 g.) [Proceedings of the XVII scientific and technical conference of young specialists "High technologies of the nuclear industry. Youth in the innovation process"]. Sarov, FSUE RFNC-VNIIEF, 2024, pp. 111–115. (In Russ.).
2. *Poroshok circoniya kal'cietermicheskij* [Zirconium powder calcietermic]. Technical specifications 48-4-234-84. Ministry of Non-Ferrous Metallurgy USSR, 1984. (In Russ.).
3. Sorokin D. V., Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Issledovanie kal'cietermicheskogo vosstanovleniya oksida circoniya [Investigation of calciethermal reduction of zirconium oxide]. *Materialy XII Mezhregional'noj nauchno-tehnicheskoy konferencii molodykh uchenykh, specialistov i studentov vuzov "Nauchno-prakticheskie problem v oblasti himii i himicheskikh tekhnologij"* (Apatity, 20 aprelya 2018 g.) [Proceedings of the XII Interregional Scientific and Technical Conference of Young Scientists, specialists and university students "Scientific and practical problems in the field of chemistry and chemical technologies" (Apatity, April 20, 2018). Apatity: FITS KSC RAS, 2018, pp. 71–76. (In Russ.).
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Leshchinskaya A. G., Yaroshenko V. V., Korshunov K. V. Poluchenie i fiziko-himicheskie svoystva kal'cietermicheskogo poroshka circoniya v kachestve komponenta pirotekhnicheskikh sostavov [Preparation and physico-chemical properties of calciethermal zirconium powder as a component of pyrotechnic compositions]. *Fizika goreniya i vzryva* [Physics of burning and explosion], 2022, Vol. 58, No. 3, pp. 128–129. (In Russ.). doi:10.15372/FGV20220313.
5. Zelikman A. N., Korshunov B. G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgy, 1991, 432 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Р. С. Воронов — инженер-исследователь;
Е. С. Копарулина — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
В. В. Кучин — инженер-исследователь ведущий;
Д. А. Берестов — инженер-исследователь;
М. Ю. Зубкова — кандидат технических наук, инженер-исследователь ведущий;
А. Г. Зиганшин — кандидат технических наук, начальник цеха.

Information about the authors

R. S. Voronov — Research Engineer;
E. S. Koparulina — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
V. V. Kuchin — Leading Research Engineer;
D. A. Berestov — Research Engineer;
M. Yu. Zubkova — PhD (Engineering), Leading Research Engineer;
A. G. Ziganshin — PhD (Engineering), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 669.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФАТ-ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА ПРОИЗВОДСТВА АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ

Арлтан Эрдниеви́ч Олязаев¹, Андрей Михайлович Пешков², Семён Викторович Махов³

^{1, 2, 3}АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

¹OlyazaevAE@kolagmk.ru

²PeshkovAM@kolagmk.ru

³MakhovSV@kolagmk.ru

Аннотация

Представлены результаты экстракции никеля из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК» с дальнейшим получением кристаллического сульфата никеля. В качестве экстрагента использовалась неодакановая кислота (Versatic-10). Установлено влияние кислотности водной фазы на экстракционную способность экстрагента. В ходе лабораторных экспериментов были подобраны оптимальные параметры экстракции. При этом извлечение никеля составило 87 %. На стадии пилотных испытаний на каскаде было установлено, что отклонение от оптимальных параметров приводит к образованию III фазы, препятствующей проведению процесса экстракции. На стадии пилотных испытаний были определены параметры промывки и реэкстракции никеля и количество ступеней экстракции для каждого узла. По результатам выполненных исследований определена оптимальная технологическая схема экстракции для получения сульфата никеля, соответствующего стандарту HG/T 5919-2021, сорт I.

Ключевые слова:

сульфатно-хлоридный раствор, сульфат никеля, экстракционная конверсия, неодакановая кислота, Versatic-10

Благодарности:

работы выполнены при поддержке АО «КГМК» в рамках исследований по теме «Оказание услуг по проведению испытаний по разработке технологии производства сульфатных солей никеля и кобальта».

Финансирование:

АО «Кольская ГМК».

Для цитирования:

Олязаев А. Э., Пешков А. М., Махов С. В. Определение режимов экстракционной конверсии никеля из сульфат-хлоридного раствора производства акционерного общества «Кольская ГМК» для получения сульфата никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 113–119. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021.

DETERMINING NICKEL EXTRACTION CONVERSION MODES FROM SULFATE-CHLORIDE SOLUTION PRODUCED BY KOLA MMC TO PRODUCE NICKEL SULPHATE

Arltan E. Olyazaev¹, Andrey M. Peshkov², Semen V. Makhov³

^{1, 2, 3}JSC Kola MMC, Monchegorsk, Russia

¹OlyazaevAE@kolagmk.ru

²PeshkovAM@kolagmk.ru

³MakhovSV@kolagmk.ru

Abstract

The paper presents the results of nickel extraction from nickel solutions produced by Kola MMC followed by the production of crystalline nickel sulfate. Neodecanoic acid (Versatic-10) was used as the extractant. The effect of aqueous phase acidity on the extraction capacity of the extractant was determined. Laboratory experiments revealed the optimal extraction parameters. This resulted in 87 % nickel recovery. Pilot tests on a cascade system revealed that deviations from optimal parameters lead to the formation of a third phase which complicates the extraction process. During the pilot testing, the nickel washing, stripping parameters and the number of extraction stages for each unit were determined. Based on the results of the completed studies, an optimal extraction process flowsheet was determined for producing nickel sulfate compliant with HG/T 5919-2021, Grade I.

Keywords:

sulfate-chloride solution, nickel sulfate, extraction conversion, neodecanoic acid, Versatic-10

Acknowledgments:

This work was supported by Kola MMC as part of the research project "Provision of testing services for the development of technology for the production of nickel and cobalt sulfate salts".

Funding:

Kola MMC.

For citation:

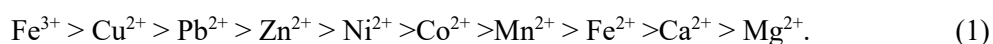
Olyazaev A. E., Peshkov A. M., Makhov S. V. Determining nickel extraction conversion modes from sulfate-chloride solution produced by Kola MMC to produce nickel sulphate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 113–119. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.021.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы играют важную роль в жизни современного общества. Они используются в портативных устройствах: мобильные телефоны, планшеты, ноутбуки. Помимо этого, литий-ионные аккумуляторы типа NMC являются предпочтительными материалами для активно развивающегося сектора электромобилей [1]. Одним из основных материалов, необходимых для получения данных катодных изделий, является сульфат никеля, который должен соответствовать требованиям китайского стандарта HG/T 5919-2021 [2].

Существующие электрохимические и осадительные методы получения сульфата никеля трудозатратны и недостаточно эффективны. Одними из наиболее эффективных вариантов получения чистого раствора сульфата никеля являются экстракционная очистка от примесей (Ca, Mg, Na) либо, в случае смешанных хлоридно-сульфатных растворов, конверсия данных растворов в сульфатную форму с использованием методов катионообменной экстракции. Фосфорорганические экстрагенты (P204, P507, Суапех 272) имеют низкое сродство к никелю, поэтому их используют для прямой экстракции примесей из никелевых растворов [3–7; 9]. Versatic-10 (неодекановая кислота), напротив, имеет высокие коэффициенты разделения Ni/Ca, Ni/Mg, поэтому эффективна для селективной экстракции никеля, при этом примеси кальция и магния остаются в водной фазе [3; 7; 8; 10].

Экстракцию никеля из сульфат-хлоридного раствора, состав которого представлен в табл. 1, проводили методом катионообменной экстракции с помощью экстрагента Versatic-10. Данный экстрагент имеет следующий ряд селективности (1) в порядке убывания:



Цель работы состояла в получении сульфата никеля качества, соответствующего стандарту КНР HG/T5919-2021 (сорт I) [2] (табл. 2). Получение высокочистого сульфатного раствора включает в себя три основные операции: экстракция никеля; промывка насыщенного экстракта от металлов, обладающих меньшим сродством к экстрагенту, которые перешли в органическую фазу; реэкстракция никеля, при которой металлы, находящиеся в ряду селективности (1) перед никелем, не перейдут в водную фазу.

Таблица 1

Состав сульфат-хлоридного никелевого раствора

Компонент раствора	Концентрация, г/дм ³
Ni	57,7
Co	0,00029
Na	31,2
Mg	0,496
Ca	0,168
Fe	0,0041
Cu	0,0012
Pb	<0,0001
Zn	0,0002
Mn	<0,0001
SO ₄ ²⁻	92,7
Cl ⁻	31,2

Таблица 2

Требования к составу $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по HG/T 5919-2021, сорт I

Компонент	Массовая доля, %
Никель	$\geq 22,0$
Кобальт	$\leq 0,05$
Медь	$\leq 0,0005$
Железо	$\leq 0,0010$
Цинк	$\leq 0,0010$
Магний	$\leq 0,0030$
Марганец	$\leq 0,0010$
Кальций	$\leq 0,0050$
Натрий	$\leq 0,050$
Хром	$\leq 0,0010$
Кадмий	$\leq 0,0005$
Свинец	$\leq 0,0010$
Нерастворимый остаток	$\leq 0,010$
Общий органический углерод	$\leq 0,0010$
Магнитная фракция	$\leq 0,00001$

В проведенных исследованиях подобраны оптимальные режимы (рН водной фазы после экстракции, отношение О:В) экстракционной конверсии сульфат-хлоридного раствора никеля для получения раствора сульфата никеля, при дальнейшей выпарке и кристаллизации которого будет получен сульфат никеля требуемого состава.

Экспериментальная часть

В испытаниях использовали 42 % об. раствор экстрагента Versatic-10 производства Korperchem Technology Co. (Китай) в органическом растворителе IP Solvent 2028 (изопарафиновый, производства Idemitsu Kosan, Япония). Для приготовления активной (натриевой) формы экстрагента использовали раствор гидроксида натрия концентрацией 6–10 моль/дм³. Промывку экстракта проводили раствором серной кислоты — 2,50 моль/дм³. Для реэкстракции никеля использовали раствор серной кислоты 1,75–1,83 моль/дм³, для реэкстракции примесей и регенерации экстрагента — раствор соляной кислоты 6,00 моль/дм³. Сорбцию органики проводили с помощью активированного угля марки БАУ-А.

Лабораторные испытания проводили в лабораторном экстракторе ЭЛ-1 с объемом делительной воронки 1 л при температуре +23 °С. Для установления равновесия продолжительность операции экстракции составляла 40 мин. Для получения требуемого рН водной фазы после перемешивания осуществляли корректировку рН растворами серной кислоты либо гидроксида натрия с повторным перемешиванием. Были определены параметры для следующих этапов: экстракция; промывка экстракта от Na, Ca и Mg; реэкстракция.

Пилотные испытания проводили на экстракционной установке (рис. 1) со следующими характеристиками: объем камеры смешения 1 дм³, камеры разделения 3 дм³; площадь расслаивания 0,03 м². Экстракционный каскад оснащен блоками питания для регулировки скорости вращения турбинных мешалок в камерах смешения, что позволяет регулировать крупность эмульсии, поступающей в камеры расслаивания и влиять на площадь контакта фаз и эффективность протекания процессов массообмена. Подачу исходного никелевого раствора и реагентов в каскад осуществляли перистальтическими насосами. Перевод экстрагента в натриевую форму проводили в проточном реакторе непрерывного действия.

Результаты и обсуждение

Лабораторные испытания. На первом этапе (экстракция) было определено оптимальное значение рН рафината, при котором экстракция металлов, обладающих меньшим сродством к экстрагенту, будет минимальна. При этом следует добиться минимальной потери никеля с рафинатом.

Было проведено 3 эксперимента при $O:B = 2$ с различным значением pH: 5,5; 6,0 и 6,5. При повышении pH наблюдался рост коэффициента распределения (D) никеля с 1,49 до 10,10. Однако при pH 6,5 возникала третья фаза в виде студенистого осадка на границе раздела фаз (рис. 2). Значение pH 5,8–6,0 было признано оптимальным для последующего проведения пилотных испытаний. При данных значениях кислотности рафината коэффициент распределения (D_{Ni}) никеля составляет 7, степень экстракции — 87,58 %. Также при данных параметрах наблюдается высокий коэффициент разделения $\beta(Ni/(Ca + Mg)) = 118$. Концентрация Ca и Mg в экстракте составила 0,003 г/дм³. Концентрация натрия в экстракте была на порядок выше и составила 0,042 г/дм³.



Рис. 1. Экстракционная установка для конверсии хлорид-сульфатного никелевого раствора



Рис. 2. Третья фаза на границе раздела фаз при экстракции никеля при pH = 6,5

На следующем этапе подбирали параметры промывки экстракта от Ca, Mg и Na. Промывку экстракта проводили серной кислотой. Расчетное значение $O:B$ для удаления примесных металлов составило 40. pH водной фазы варьировали в диапазоне от 4 до 6. Оптимальный диапазон значений pH, обеспечивающий глубокую очистку экстракта от примесей, — 5,2–5,6. При данных параметрах концентрация Na, Mg в экстракте составила $\leq 0,001$ г/дм³, а концентрация Ca — 0,003 г/дм³.

Реэкстракцию никеля из промытого экстракта проводили растворами серной кислоты с концентрацией 1,75–1,83 моль/дм³ при $O:B = 4,8$ –5,0. pH реэкстракта варьировали в диапазоне от 3 до 4,5. Оптимальное значение pH лежит в диапазоне 4,2–4,40, концентрация примесей Fe, Cu, Co в реэкстракте при данных параметрах минимальна. При этом более 95 % никеля было извлечено из органической фазы. Для регенерации экстрагента использовали соляную кислоту при значении $O:B = 10$.

Пилотные испытания. Разработана схема экстракционной конверсии никеля (рис. 3). По данной схеме отрабатывались параметры экстракционной конверсии никеля на каскаде экстракторов (см. рис. 1), а также была наработана партия никелевого реэкстракта для получения кристаллического сульфата никеля.

Экстракционный каскад включает в себя 5 основных узлов: омыление экстрагента (колба Бунзена), экстракция никеля, кислотная промывка экстракта, реэкстракция никеля и регенерация экстрагента.

При запуске каскада экстракции отношение $O:B$ было установлено на уровне 1,3 и по мере выхода каскада на рабочий режим повышалось до требуемого значения pH. Значение pH рабочего режима составило 5,6–5,8. При более высоком значении pH выпадала третья фаза, которая препятствовала разделению водной и органической фаз, что приводило к уносу органической фазы с рафинатом. Значение $O:B$ вышло на уровень 1,5–1,6.

Промывку экстракта осуществляли серной кислотой 2,5 моль/дм³. $O:B$ при запуске было установлено на уровне 40. pH промывной кислоты после выхода на рабочий режим составил 5,75–5,86.

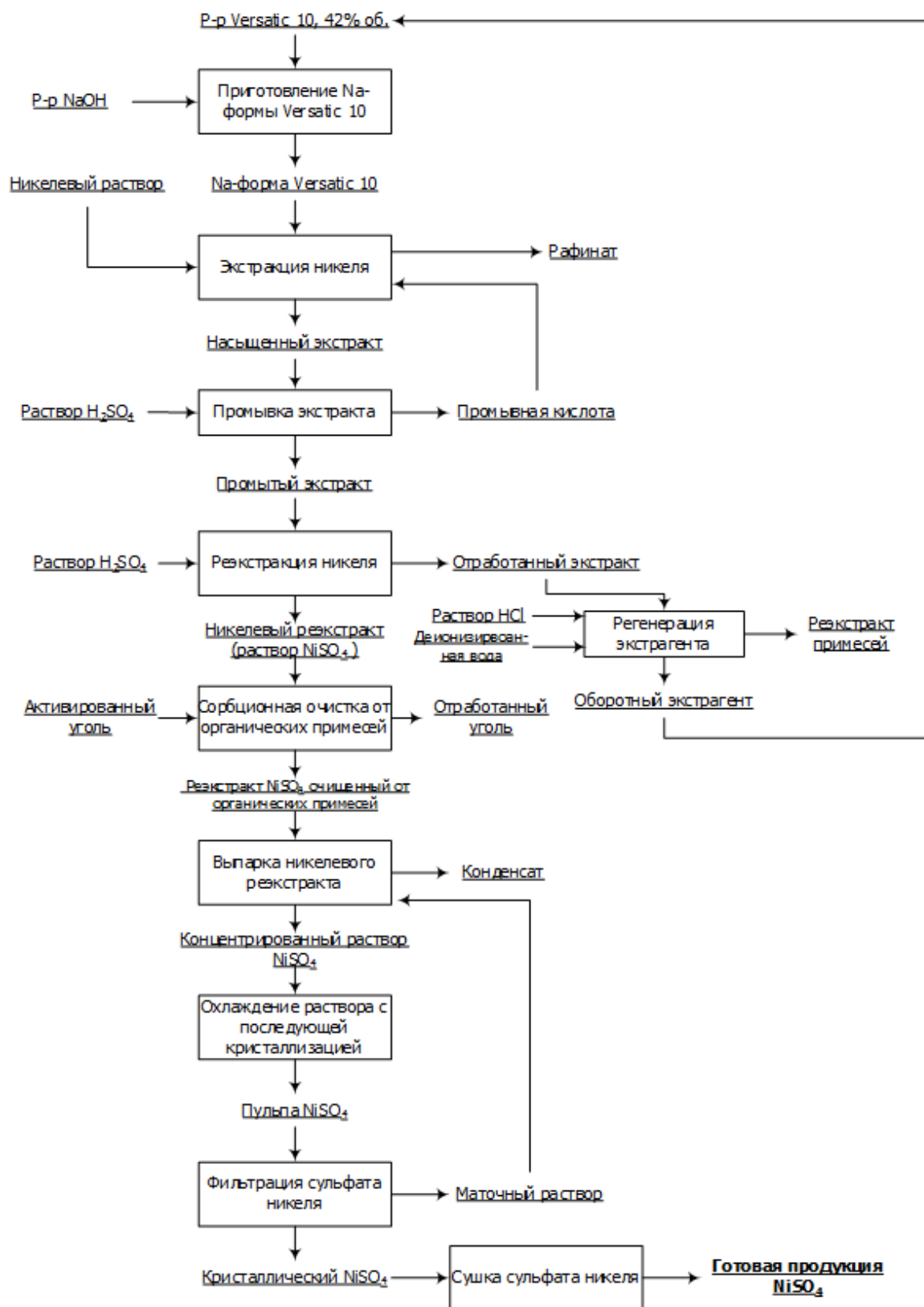


Рис. 3. Технологическая схема производства кристаллического сульфата никеля

Промывная кислота из узла промывки возвращалась в узел основной экстракции для уменьшения потерь никеля.

Реэкстракцию никеля осуществляли серной кислотой 1,75–1,83 моль/дм³. На рабочем режиме О:В составило 3,5–3,7, pH реэкстракта — 4,41.

Регенерацию экстрагента проводили соляной кислотой в трех экстракторах при О:В = 10. Затем перед возвратом экстрагента на узел омыления проводили промывку экстрагента от хлор-ионов с помощью деионизированной воды.

Для очистки от органических веществ наработанную партию реэкстракта направляли на сорбционную колонну с активированным углем. Очищенный реэкстракт выпаривали до концентрации 220 г/дм³ по никелю, затем охлаждали до 35 °С. Выделившиеся кристаллы сульфата никеля фильтровали под вакуумом на нутч-филт্রে. Кристаллы NiSO₄·7H₂O сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Состав полученной соли представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав образца сульфата никеля NiSO₄·7H₂O и требования стандарта HG/T5919-2021, сорт I

Компонент	Массовая доля, %	
	HG/T5919-2021, сорт I	Образец NiSO ₄ ·7H ₂ O
Никель	≥22,0	≥20,80
Кобальт	≤0,05	0,00003
Медь	≤0,0005	<0,00005
Железо	≤0,0010	0,00017
Цинк	≤0,0010	0,00016
Магний	≤0,0030	0,00020
Марганец	≤0,0010	<0,00005
Кальций	≤0,0050	0,00009
Натрий	≤0,050	0,00021
Хром	≤0,0010	<0,00005
Кадмий	≤0,0005	<0,00002
Свинец	≤0,0010	<0,00005
Нерастворимый остаток	≤0,010	<0,005

Заключение

Исследована экстракция никеля с использованием экстрагента Versatic-10, 42 об. % из сульфатно-хлоридного раствора на стадии лабораторных экспериментов. Проведены пилотные испытания по конверсии смешанного хлоридно-сульфатного никелевого раствора в сульфатный никелевый раствор, содержащий минимальное количество примесей, на экстракционной установке непрерывного действия. В ходе пилотных испытаний при выходе на рабочий режим pH на стадии экстракции составил 5,75–5,86. На стадии промывки экстракта от Ca и Mg и реэкстракции рабочее значение pH составило 5,75–5,86 и 4,2–4,40 соответственно.

Получен раствор сульфата никеля, содержащий 1,83 моль/л Ni с остаточным содержанием примесей Ca, Mg, Fe менее 0,002 г/дм³. После сорбционной очистки, выпарки и кристаллизации получен высокочистый 7-водный сульфат никеля с содержанием примесей на порядок ниже, чем указано в требованиях стандарта HG/T5919-2021, сорт I.

Список источников

1. Ghassan Zubi, Rodolfo Dufo-Lopez. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. Vol. 89. P. 292–308.
2. HG/T 5919-2021 – 2022, Nickel sulfate for battery materials, Chemical Industry Standard of the people's Republic of China. P. 11.
3. Alexandre Silva Guimaraes, Priscila Siqueira da Silva. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10 // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 150. P. 173–177.

4. Isadora R. Rodrigues, Clio Deferm. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 296. P. 10.
5. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant CYANEX 272 // *Journal of Mining Institute*. 2018. Vol. 233. P. 498–505.
6. Mingjun Rao, Tao Zhang. Solvent Extraction of Ni and Co from the Phosphoric Acid Leaching Solution of Laterite Ore by P204 and P507 // *Metals*. 2020. Vol. 545. P. 14.
7. Adriana Johanny Murcia Santanilla, Paula Aliprandini. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex 272, Versatic 10 and their mixtures // *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 160. P. 10.
8. Sung-Ho Joo, Dong ju Shin. Selective extraction of nickel from cobalt, manganese and lithium in pretreated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 65–74.
9. Dyakova L. V., Kasikov A. G., Jeleznova M. V. Using liquid extraction to clean JSC “Kola MMC” nickel production solutions from impurities // *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2022. Vol. 28 (2). P. 16–24.
10. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O.A. Extraction technology for producing nickel sulfate from solutions of nickel production at “Kola MMC” // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 22. P. 30–35.

References

1. Ghassan Zubi, Rodolfo Dufo-Lopez. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, Vol. 89, pp. 292–308.
2. HG/T 5919-2021 – 2022, Nickel sulfate for battery materials, Chemical Industry Standard of the people’s Republic of China, p. 11.
3. Alexandre Silva Guimaraes, Priscila Siqueira da Silva. Purification of nickel from multicomponent aqueous sulfuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10. *Hydrometallurgy*, 2014, Vol. 150, pp. 173–177.
4. Isadora R. Rodrigues, Clio Deferm. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction. *Separation and Purification Technology*, 2022, Vol. 296, p. 10.
5. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant CYANEX 272. *Journal of Mining Institute*, 2018, Vol. 233, pp. 498–505.
6. Mingjun Rao, Tao Zhang. Solvent Extraction of Ni and Co from the Phosphoric Acid Leaching Solution of Laterite Ore by P204 and P507. *Metals*, 2020, Vol. 545, p. 14.
7. Adriana Johanny Murcia Santanilla, Paula Aliprandini. Structure investigation for nickel and cobalt complexes formed during solvent extraction with the extractants Cyanex 272, Versatic 10 and their mixtures. *Minerals Engineering*, 2021, Vol. 160, p. 10.
8. Sung-Ho Joo, Dong ju Shin. Selective extraction of nickel from cobalt, manganese and lithium in pretreated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 159, pp. 65–74.
9. Dyakova L. V., Kasikov A. G., Jeleznova M. V. Using liquid extraction to clean JSC “Kola MMC” nickel production solutions from impurities. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 2022, Vol. 28 (2), pp. 16–24. (In Russ.).
10. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. Extraction technology for producing nickel sulfate from solutions of nickel production at “Kola MMC”. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2021, Vol. 22, pp. 30–35. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Э. Олязаев — технолог лаборатории гидрометаллургии;

А. М. Пешков — главный специалист лаборатории гидрометаллургии;

С. В. Махов — кандидат химических наук, начальник лаборатории гидрометаллургии.

Information about the authors

A. E. Olyazaev — Technologist, Hydrometallurgy Laboratory;

A. M. Peshkov — Chief Specialist, Hydrometallurgy Laboratory;

S. V. Makhov — PhD, Head of the Hydrometallurgy Laboratory.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АРГОНЕ

Денис Петрович Домонов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаява
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.domonov@ksc.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-9857-8796>*

Аннотация

Изучено термическое разложение комплексных соединений 3d-металлов в атмосфере аргона в области температур 200–1 000 °С. Обнаружено, что при температурах >600 °С образуются металл-углеродные композиции. Исследовали их состав, термостабильность, удельную поверхность и кристаллическую модификацию. Обработка композиций кислотами позволяет получить продукты с развитой поверхностью и повышенным содержанием углерода. Полученные композиции стабильны при нагревании на воздухе до 450–500 °С и полностью сгорают до 700 °С.

Ключевые слова:

комплексные соединения, термолит, аргон, металл-углеродные композиции

Благодарности:

автор благодарит Л. Ф. Кузьмич (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь и большой объем проделанной работы.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Домонов Д. П. Получение металл-углеродных композиций путем термического разложения комплексных соединений в аргоне // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 120–124. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022.

Original article

OBTAINING METAL-CARBON COMPOSITIONS BY THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX COMPOUNDS IN ARGON

Denis P. Domonov

Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia, d.domonov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9857-8796>

Abstract

Thermal decomposition of 3D metal complex compounds in an argon atmosphere in the temperature range of 200–1 000 °C was studied. It was found that metal-carbon composites were formed at temperatures >600 °C. Their composition, thermal stability, specific surface area and crystalline modification were studied. Treatment of the composites with acids allows obtaining products with a developed surface and increased carbon content. The resulting composites are stable when heated in air to 450–500 °C and completely burn out up to 700 °C.

Keywords:

complex compounds, thermolysis, argon, metal-carbon compositions

Acknowledgments:

The author thanks L. F. Kuzmich (ICT KSC RAS) for assistance and the large volume of work done.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Domonov D. P. Obtaining metal-carbon compositions by thermal decomposition of complex compounds in argon // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 120–124. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022.

Введение

Большое количество современных исследований посвящено созданию нанокompозитных структур, которые образуются путем смешивания одного или нескольких разнородных материалов на наноуровне, что позволяет получить объекты с улучшенными свойствами. Нанокompозиты демонстрируют супергидрофобность, супергидрофильность, перенос тепловой энергии, электронный и ионный транспорт, устойчивость к истиранию и загрязнению, что делает их привлекательными для получения электрохимических конденсаторов [1; 2], катализаторов [3; 4], сенсоров [5; 6], адсорбентов [7; 8] и др.

Кроме того, нанокompозиты интересны с точки зрения защиты здоровья человека и нормального функционирования электронных устройств в связи с возрастающим электромагнитным загрязнением окружающей среды [9]. Необходимы материалы, с одной стороны, способные преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую и, с другой стороны, поглощающие микроволновое излучение и способные решить проблему электромагнитной интерференции. Композит должен состоять из магнитных и диэлектрических компонентов, так как диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость взаимодополняемы, обладать легким весом и сильным поглощением в широкой полосе частот. Такими композитами оказались Fe, Co и Ni в сочетании с углеродом.

Ранее мы обнаружили [10], что в твердом остатке от прокаливания большей части комплексных соединений всегда остается некоторое количество углерода. Целью данной работы было получение металл-углеродных композиций при термическом разложении комплексных соединений в аргоне.

Материалы и методы

ДКС получали смешиванием насыщенных водных растворов эквивалентных количеств катионных и анионных комплексов. Кривые термического анализа в аргоне получали на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (навески образца 7–10 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, диапазон температур 20–1 000 °С). Продукты термолитза исследовали также с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (монохроматор — графит). Дифрактограммы сравнивали с данными базы JCPDS-ICDD 2002. Для температур, соответствующих особым точкам термограмм, выполняли изотермические (точечные) эксперименты для подробного исследования твердых остатков. Точечные эксперименты осуществляли в проточном трубчатом кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь Nabertherm RT50-250/11, с навесками ~0,5 г в токе аргона (12–15 л/ч). По достижении заданной температуры реактор извлекали из печи и охлаждали продукт в той же атмосфере. Анализ на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000. Для определения содержания металлов навески продуктов термолитза с высоким содержанием углерода прокаливали на воздухе при 900 °С, остатки растворяли в смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl . Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400. Удельные поверхности продуктов термолитза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb2300.

Результаты

В качестве прекурсоров выступали две группы соединений: 1) аналоги берлинской лазури (АБЛ): $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2) ДКС $[\text{Cd}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На основании предварительных экспериментов были получены первичные композиты, то есть продукты термолитза в аргоне, содержащие значительные количества углерода.

Первичные композиты обрабатывали 6 М соляной кислотой, чтобы удалить из них металлы. Не всегда это удается сделать при $t = 25^\circ\text{C}$ и за один прием. Кроме того, остатки, содержащие медь, приходилось дополнительно обрабатывать азотной кислотой. В табл. 1 и 2 приведены характеристики образцов, выделенных кислотами из первичных композитов, которые назовем *вторичными*

композитами. Выделенные продукты содержат значительные примеси металлов. Эквивалентность металлов здесь уже нарушена. Сравнивая содержание С в остатке от прокаливания и выход углерода г/г, сразу можно сказать, когда примесь металлов больше или меньше. Величина удельной поверхности вторичного композита обычно более чем в 1,5–6 раз превышает эту величину для первичного композита. Создается впечатление, что углерод обволакивает металлические частицы, а обработка кислотой вскрывает эти оболочки. Термические свойства вторичных композитов вполне совпадают с термическими свойствами чистого углерода, не содержащего примеси металлов, то есть полученный углерод устойчив при нагревании на воздухе до 450–500 °С и полностью сгорает до 700 °С. РФА выделенного продукта показывает сильные рефлексы графита.

Таблица 1

Характеристики металл-углеродных композитов

Исходный комплекс	Т, °С	Первичные		Вторичные	
		С, мас. %	S _{уд} , м ² /г	С, мас. %	S _{уд} , м ² /г
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·13H ₂ O	700	21	17,8	67,5	99,11
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂ ·17H ₂ O	700	27,8	30,43	59,6	88,35
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·15H ₂ O	700	23,6	33,25	63	201,6
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂ ·16H ₂ O	700	22,4	43,3	64	256
Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	27,7	32	48,4	126
Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	25,1	16	54,9	46

Таблица 2

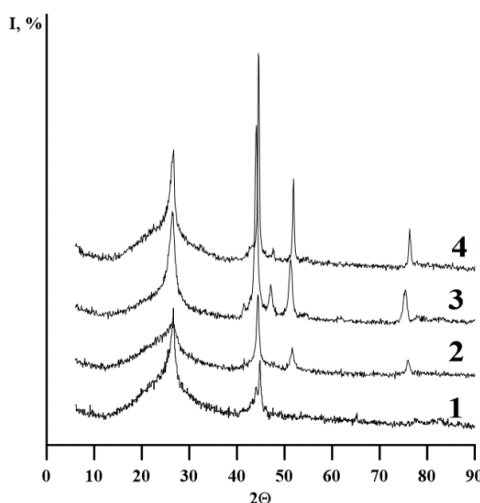
Характеристики металл-углеродных композитов

Исходный комплекс	Т, °С	Первичные		Вторичные	
		С, мас. %	S _{уд} , м ² /г	С, мас. %	S _{уд} , м ² /г
[Cd(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	30,9	263	40,9	305,0
[Cd(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	900	33,8	140	42,7	244
[Zn(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	38,7	189,8	48,5	302,0
[Zn(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	900	45,6	136,0	56,3	264,0
[Ni(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	26,8	106,0	34,5	154,0
K[Cu(en) ₂] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	15,2	6	26,3	9

На дифрактограммах первичных композитов практически не видны рефлексы углерода в области 2Θ = 20–30°, тогда как у вторичных композитов (рисунок) они проявляются хорошо. Рефлексы в области 45 2Θ связаны с примесью металлов (Co, Fe, Ni). В случае соединений с Ni металлы удаляются хуже, что отражается в интенсивности рефлексов.

Выводы

Термолиз комплексных соединений в аргоне в области температур >600 °С можно рассматривать как способ получения металл-углеродных композиций с удельной поверхностью до 200 м²/г. Выщелачивание соляной кислотой части металлов приводит к увеличению удельной поверхности в 1,5–2 раза для двойных комплексных соединений и в 3–6 раз для аналогов берлинской лазури. На дифрактограммах первичных композитов (непосредственные продукты термолиза) практически не видны рефлексы углерода в области 2Θ = 20–30°, тогда как у вторичных композитов (продуктов выщелачивания кислотой) они хорошо проявляются.



Дифрактограммы образцов углерода, выделенного из продуктов термоллиза:

1 — $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Список источников

1. Ngidi N. P. D., Koekemoer A. F., Ndlela S. S. Application of metal oxide/porous carbon nanocomposites in electrochemical capacitors: A review // *Physics and Chem. of the Earth, Parts A/B/C*. 2024. V. 135. P. 103698.
2. Ezeigwe E. R., Khiew P. S., Siong C. W., Tan M. T. T. Mesoporous Zinc–Nickel–Cobalt nanocomposites anchored on graphene as electrodes for electrochemical capacitors // *J. of Alloys and Compounds*. 2020. V. 816. P. 152646.
3. Khan M. E. State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. P. 1887–1900.
4. Su T.-Y., Lu G.-P., Sun K.-K., Zhang M., Cai C. ZIF-derived metal/N-doped porous carbon nanocomposites: efficient catalysts for organic transformations // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 2106–2121.
5. Zhang C., Li L. Study on electrochemical sensor for sunitinib cancer medicine based on metal-organic frameworks and carbon nanotubes nanocomposite // *Alexandria Engineering J.* 2024. V. 97. P. 8–13.
6. Yadav A., Kumar A., Verma N. Microchannel-engraved and Cu-dispersed carbon nanocomposite film as a chemiresistive sensor for aqueous metal ions // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 231. P. 116282.
7. Nyirenda J., Kalaba G., Muniyati O. Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water // *Results in Engineering*. 2022. V. 15. P. 100553.
8. Hridya T., Emily V., Harikumar P. S. Removal of heavy metals from aqueous solution using porous (Styrene-divinylbenzene)/CuNi bimetallic nanocomposite microspheres // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2021. V. 16. P. 100606.
9. Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B., Anasori B., Man Hong S., Koo C. M., Gogotsi Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) // *Science*. 2016. V. 353. P. 1137–1140.
10. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N. Thermal Decomposition of Cationic, Anionic, and Double Complex Compounds of 3d-Metals // *Rus. J. Gen. Chem.* 2021. 91. P. 1834–1861.

References

1. Ngidi N. P. D., Koekemoer A. F., Ndlela S. S. Application of metal oxide/porous carbon nanocomposites in electrochemical capacitors: A review. *Physics and Chem. of the Earth, Parts A/B/C*, 2024, vol. 135, p. 103698.
2. Ezeigwe E. R., Khiew P. S., Siong C. W., Tan M. T. T. Mesoporous Zinc–Nickel–Cobalt nanocomposites anchored on graphene as electrodes for electrochemical capacitors. *J. of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 816, p. 152646.
3. Khan M. E. State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis. *Nanoscale Adv.*, 2021, Vol. 3, pp. 1887–1900.
4. Su T.-Y., Lu G.-P., Sun K.-K., Zhang M., Cai C. ZIF-derived metal/N-doped porous carbon nanocomposites: efficient catalysts for organic transformations. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, vol. 12, pp. 2106–2121.
5. Zhang C., Li L. Study on electrochemical sensor for sunitinib cancer medicine based on metal-organic frameworks and carbon nanotubes nanocomposite. *Alexandria Engineering J.*, 2024, vol. 97, pp. 8–13.

6. Yadav A., Kumar A., Verma N. Microchannel-engraved and Cu-dispersed carbon nanocomposite film as a chemiresistive sensor for aqueous metal ions. *Chemical Engineering Science*, 2021, vol. 231, p. 116282.
7. Nyirenda J., Kalaba G., Munyati O. Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water. *Results in Engineering*, 2022, vol. 15, p. 100553.
8. Hridya T., Emily V., Harikumar P. S. Removal of heavy metals from aqueous solution using porous (Styrene-divinylbenzene)/CuNi bimetallic nanocomposite microspheres. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, vol. 16, p. 100606.
9. Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B., Anasori B., Man Hong S., Koo C. M., Gogotsi Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, 353, pp. 1137–1140.
10. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N., Thermal Decomposition of Cationic, Anionic, and Double Complex Compounds of 3d-Metals. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2021, vol. 91, pp. 1834–1861.

Информация об авторе

Д. П. Домонов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

D. P. Domonov — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 18.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.

Научная статья

УДК 669.293'294:621.762.242:539.217.1

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ И КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПРЕКУРСОРА

Михаил Валентинович Крыжанов¹, Вениамин Моисеевич Орлов²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

²v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

Аннотация

Исследовано влияние размера частиц прекурсора (Me_2O_5 или $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me — Ta, Nb) на характеристики пористой структуры порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением парами магния или кальция. Уменьшение размеров частиц $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$ приводит к уменьшению удельной поверхности порошков металла и величины общего объема пор. Для порошков ниобия, полученных восстановлением парами магния пентаоксида, в сравнении с восстановлением Ta_2O_5 характерна обратная зависимость.

Ключевые слова:

тантал, ниобий, порошок, пористость, размер частиц, удельная поверхность

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 Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Крыжанов М. В., Орлов В. М. Исследование зависимости параметров пористой структуры магнито-термических и кальциотермических порошков тантала и ниобия от размера частиц прекурсора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 125–129. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023.

Original article

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE PARAMETERS OF THE POROUS STRUCTURE OF MAGNESIOTHERMIC AND CALCIOTHERMIC POWDERS OF TANTALUM AND NIOBIUM ON THE SIZE OF PRECURSOR PARTICLES

Mikhail V. Kryzhanov¹, Veniamin M. Orlov²

^{1, 2}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹m.kryzhanov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0103-3763>

²v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

Abstract

The effect of the precursor particle size (Me_2O_5 or $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me—Ta, Nb) on the characteristics of the porous structure of tantalum and niobium powders obtained by reduction with magnesium or calcium vapors was studied. Reducing the particle size of $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$ leads to a decrease in the specific surface area of the metal powders and the total pore volume. For niobium powders obtained by reduction of magnesium pentoxide with vapor, an inverse relationship is characteristic in comparison with the reduction of Ta_2O_5 .

Keywords:

tantalum, niobium, powder, porosity, particle size, specific surface area

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

Funding:

State task on the topic of research No. FMEZ-2022-0017.

For citation:

Kryzhanov M. V., Orlov V. M. Study of the dependence of the parameters of the porous structure of magnesiothermic and calciothermic powders of tantalum and niobium on the size of precursor particles // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 125–129. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.023.

Введение

Характеристики металлотермических порошков Ta и Nb во многом определяются параметрами используемого прекурсора, например морфологией его частиц [1; 2]. В некоторых случаях размер частиц прекурсора влияет не только на параметры процесса [3], но и на возможность реализации взаимодействия между реагентами в выбранных условиях [4–7]. Так, уменьшение размера частиц $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ позволяет осуществить магниетермическое восстановление в режиме горения [4; 5] или способствует полному восстановлению парами кальция при 750 °C [6; 7]. В настоящей работе исследовано влияние размера частиц прекурсора (Me_2O_5 или $\text{Mg}_4\text{Me}_2\text{O}_9$, Me — Ta, Nb) на характеристики пористой структуры порошков Ta и Nb, восстановленных парами Mg или Ca.

Материалы и методы

Восстановлению подвергали порошки Nb_2O_5 или Ta_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» в состоянии поставки с удельной поверхностью 2,6–8,4 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и подвергнутые предварительной термообработке при 1100–1300 °C с удельной поверхностью 0,5–1,4 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$; а также порошки $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью 0,2–0,6 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, синтезированные методом твердофазного спекания при 1300–1450 °C, и после дополнительного измельчения в шаровой мельнице до удельной поверхности 2,5–11 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц Nb_2O_5 и Ta_2O_5 составил 0,32–1,5 и 0,09–1,4 мкм соответственно; $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ — 0,13–6,0 и 0,41–5,1 мкм соответственно.

В качестве восстановителя использовали слиток магния МГ 95 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» и переплавленную в слиток стружку кальция производства АО «Чепецкий механический завод».

Восстановление осуществляли в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали, оборудованную герметично закрывающейся крышкой с патрубками вакуумирования/подачи аргона и ввода термпары. Процесс вели при 750–850 °C в течение 1–4 ч в вакууме 10 Па с непрерывным вакуумированием реторты или при остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления, последующей обработки реакционной массы и анализа полученных порошков изложены в работе [8].

Результаты

Зависимости суммарного объема пор (V_n) от их диаметра (d) для порошков Ta, полученных восстановлением пентаоксида приведены на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют, что с уменьшением размера частиц (d_n) Ta_2O_5 как в магниетермических (рис. 1, а), так и в кальциетермических порошках (рис. 1, б), полученных при одинаковых условиях, общий объем пор возрастает. Кроме того, возрастает также средний диаметр пор (d_n). В случае восстановления при 800 °C с уменьшением размера частиц прекурсора от 0,28 до 0,09 мкм средний диаметр пор магниетермических и кальциетермических порошков увеличился с 16 до 28 и от 14 до 19 нм соответственно. Огрубление пористой структуры первичных частиц металла, вероятно, обусловлено ростом локальной температуры в зоне реакции при восстановлении прекурсора с меньшим размером частиц.

При этом с уменьшением d_n от 1,4 до 0,09 мкм удельная поверхность (S) магниетермических порошков увеличилась от 10 до 13 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Изменение размера частиц пентаоксида от 0,28 до 0,09 мкм способствовало увеличению S кальциетермических порошков от 15 до 22 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Аналогично порошкам из Ta_2O_5 , уменьшение размера частиц танталата привело к увеличению общего объема пор в порошке металла (рис. 2). При этом удельная поверхность магниетермических

порошков уменьшилась более чем в 2 раза — от 78 до $34 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ — с уменьшением размера частиц $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ от 5,1 до 0,11 мкм; а S кальциетермических порошков уменьшилась от 41 до $14 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при уменьшении d_n танталата с 2 до 0,15 мкм (температура восстановления 800°C , выдержка 2 ч). Наблюдаемый эффект является следствием увеличения среднего диаметра пор за счет роста доли пор диаметром более 10 нм. Вид зависимостей для магниетермических и кальциетермических порошков аналогичен (см. рис. 2), а с увеличением температуры восстановления отличия в пористой структуре уменьшаются.

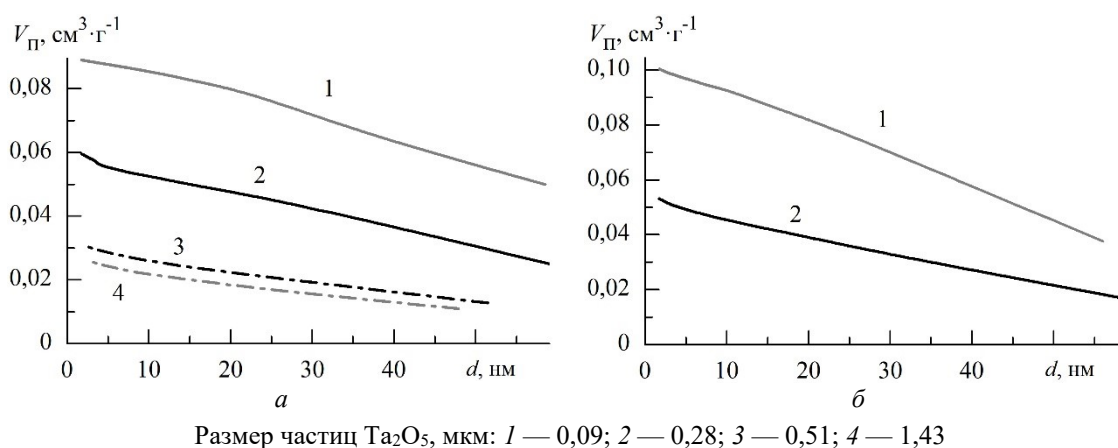


Рис. 1. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков тантала, полученных восстановлением Ta_2O_5 парами: а — Mg; б — Ca, температура процесса, $^\circ\text{C}$: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

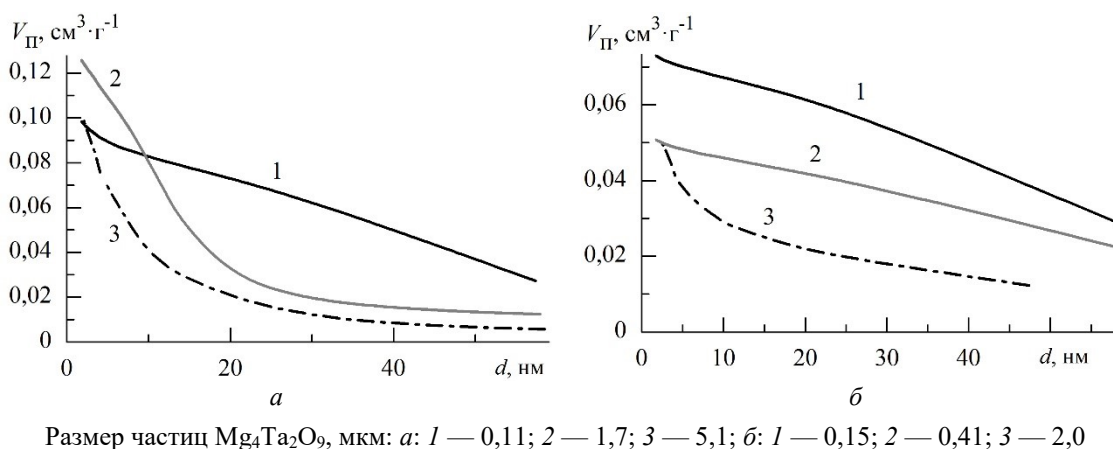


Рис. 2. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков тантала, полученных восстановлением танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ парами: а — Mg; б — Ca; температура процесса, $^\circ\text{C}$: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

Сравнение характеристик порошков, полученных восстановлением парами магния пентаоксида тантала (см. рис. 1, а) и пентаоксида ниобия (рис. 3, а), показало существенную разницу во влиянии размера частиц прекурсора на пористую структуру образующихся частиц металла и, следовательно, на удельную поверхность порошка. При восстановлении Nb_2O_5 с уменьшением частиц прекурсора наблюдали уменьшение V_n (см. рис. 3, а), а также среднего размера пор от 17 до 7 нм при изменении d_n с 1,5 до 0,32 мкм и значительное увеличение S порошков от 32 до $47 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно (примерно на 47 %). В случае восстановления парами кальция закономерности

изменения характеристик порошков из пентаоксидов идентичны (см. рис. 1, б, 3, б): с уменьшением размера частиц прекурсора увеличиваются общий объем пор и удельная поверхность порошков, которая для порошков ниобия возросла от 12 до 16 м²·г⁻² при уменьшении $d_ч$ с 0,5 до 0,32 мкм.

При восстановлении $Mg_4Nb_2O_9$ аналогично восстановлению танталата с уменьшением $d_ч$ прекурсора от 6 до 0,13 мкм наблюдали уменьшение общего объема пор, возрастание среднего размера пор от 4 до 5 нм и соответствующее уменьшение S порошков с 160 до 116 м²·г⁻¹. Зависимость суммарного объема пор от их диаметра и размера частиц ниобата при восстановлении парами магния приведена на рис. 4, а, кальциетермических порошков — на рис. 4, б. В случае кальциетермических порошков изменение характеристик протекает аналогично.

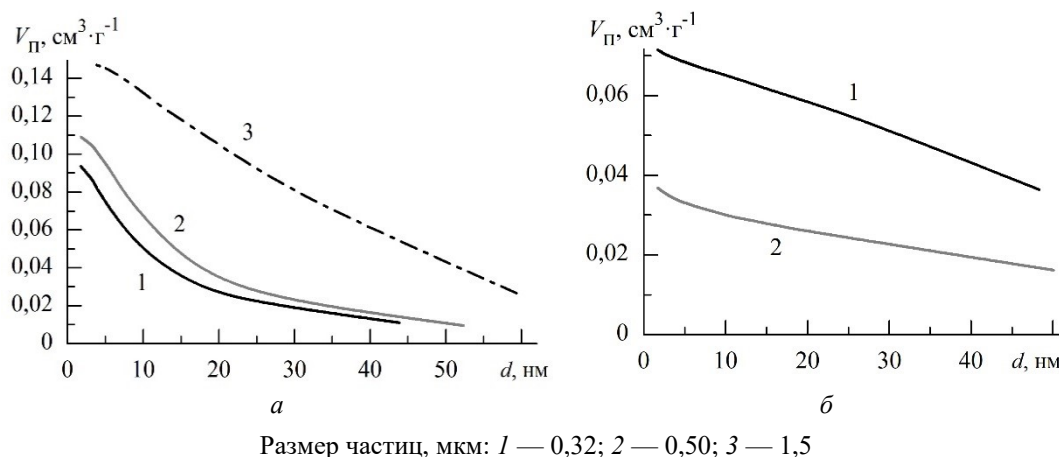


Рис. 3. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков ниобия, полученных восстановлением Nb_2O_5 парами: а — магния; б — кальция; температура процесса, °С: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

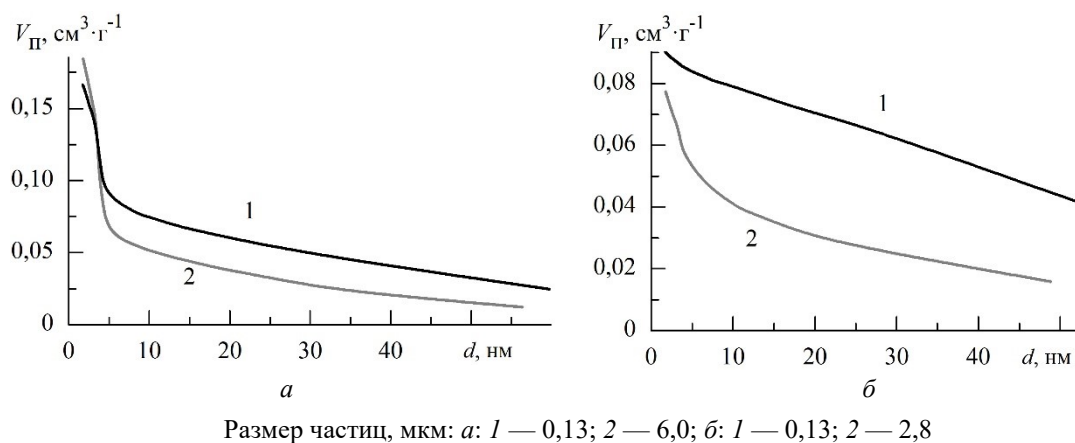


Рис. 4. Суммарный объем пор (в зависимости от их диаметра) порошков ниобия, полученных восстановлением $Mg_4Nb_2O_9$ парами: а — магния; б — кальция; температура процесса, °С: а — 830; б — 800; остаточное давление в реакторе, кПа: а — 10; б — 0,01

Выводы

Исследовано влияние размера частиц прекурсора на величину удельной поверхности и пористую структуру порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением их оксидных соединений парами магния и кальция.

При восстановлении танталата и ниобата магния с уменьшением размеров частиц прекурсора наблюдается уменьшение общего объема и среднего размера пор, одновременно с этим удельная поверхность образовавшихся порошков металла уменьшается.

Для порошков ниобия, полученных восстановлением пентаоксида парамагния, характерна обратная зависимость по сравнению с восстановлением Ta_2O_5 : при уменьшении размера частиц Nb_2O_5 общий объем и средний диаметр пор уменьшаются.

Список источников

1. Орлов В. М., Колосов В. Н., Беляевский А. Т. и др. Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 13–20.
2. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю., Беляевский А. Т. Влияние морфологии прекурсора Ta_2O_5 на характеристики магниетермических танталовых порошков // Неорг. материалы. 2021. Т. 57, № 3. С. 271–277.
3. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление $Mg_4Ta_2O_9$ в режиме горения // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 9. С. 961–965.
5. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 6. С. 604–608.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Восстановление оксидных соединений тантала парамагния // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 5. С. 501–507.
7. Крыжанов М. В., Орлов В. М. Восстановление оксидных соединений ниобия парамагния // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 11. С. 1292–1302.
8. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.

References

1. Orlov V. M., Kolosov V. N., Belyaevskii A. T. et al. Morphology of natriethermic powders of tantalum and niobium depending on the method of restoration. *Perspektivnye materialy*, 2013, No. 4, pp. 13–20. (In Russ.).
2. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu., Belyaevskii A. T. Effect of Ta_2O_5 Precursor Morphology on Characteristics of Magnesiothermic Tantalum Powders. *Inorg. Mater.*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 255–261. (In Russ.).
3. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium-thermic reduction of tantalum oxide by self-propagating high-temperature synthesis. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010, No. 5, pp. 384–388. (In Russ.).
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesiothermic Reduction of $Mg_4Ta_2O_9$ in the Combustion Regime. *Inorg. Mater.*, 2018, Vol. 54, No. 9, pp. 910–914. (In Russ.).
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnesium Reduction of Niobium Oxide Compounds in the Combustion Regime. *Inorg. Mater.*, 2019, Vol. 55, No. 6, pp. 563–567. (In Russ.).
6. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Calcium Vapor Reduction of Tantalum Oxide Compounds. *Inorg. Mater.*, 2023, Vol. 59, No. 5, pp. 481–486. (In Russ.).
7. Kryzhanov M. V., Orlov V. M. Calcium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds. *Inorg. Mater.*, 2023, Vol. 59, No. 11, pp. 1250–1260. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Production of Tantalum Powders by the Magnesium Reduction of Tantalates. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, No. 7, pp. 590–593. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher;
V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 22.05.2022; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Научная статья
УДК 544.478-03
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.024

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

**Алевтина Николаевна Гостева¹, Алена Андреевна Грабчак²,
Сергей Александрович Свицерский³, Майя Валерьевна Куликова⁴**

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
^{2, 3, 4}Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

¹angosteva@list.ru

²ale.grabchak@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0504-5342>

³<https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Аннотация

Проведено исследование влияния метода получения катализатора на основе двойных комплексных солей железа и кобальта — термолитиза либо гидротермального синтеза — на его свойства в процессе гидрирования CO₂. Установлено, что применение гидротермального синтеза позволяет достичь более высокой конверсии CO₂ (до 51,5 %), чем в случае получения катализатора методом термолитиза (до 27 %), однако селективность катализатора, полученного термолитизом, по углеводородам C₅₊ выше, чем для аналога, полученного гидротермальным синтезом.

Ключевые слова:

гидрирование CO₂, катализ, двойные комплексные соединения, биметаллический катализатор, термолитиз, гидротермальный синтез

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-29-20076.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 24-29-20076.

Для цитирования:

Гидрирование CO₂ в присутствии биметаллических катализаторов, полученных на основе двойных комплексных солей / А. Н. Гостева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.024.

Original article

CO₂ HYDROGENATION REACTION ON BIMETALLIC CATALYSTS BASED ON DOUBLE COMPLEX SALTS

Alevtina N. Gosteva¹, Alena A. Grabchak², Sergey A. Svidersky³, Mayya V. Kulikova⁴

¹Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

^{2, 3, 4}A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

¹angosteva@list.ru

²ale.grabchak@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0504-5342>

³<https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Abstract

The influence of the method of obtaining a catalyst based on double complex salts of iron and cobalt—thermolysis or hydrothermal synthesis—on its properties during the hydrogenation of CO₂ has been studied. It has been established that the use of the hydrothermal synthesis method makes it possible to achieve a higher CO₂ conversion (up to 51.5 %) than in the case of obtaining a catalyst by thermolysis (up to 27 %), however, the selectivity of the catalyst obtained by thermolysis for C₅₊ hydrocarbons is higher than for the analogue obtained by hydrothermal synthesis.

Keywords:

CO₂ hydrogenation, catalysis, double complex compound, bimetallic catalyst, thermolysis, hydrothermal synthesis

Acknowledgments:

This manuscript was created under the financial support of a Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

Funding:

Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

For citation:

CO₂ hydrogenation reaction on bimetallic catalysts based on double complex salts / A. N. Gosteva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 130–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.024.

Введение

Оксиды углерода, выбрасываемые в атмосферу в результате осуществления хозяйственной деятельности человека, являются токсичными, оказывают негативное влияние на здоровье человека и состояние окружающей среды. Вовлечение оксидов углерода, в частности CO₂, в химические процессы, позволяющие получать ценные продукты, — наиболее рациональный путь сокращения их выбросов в атмосферу. Эффективным способом использования CO₂ является гидрирование его до углеводородов C₅₊ либо метана. Углеводороды C₅₊, получаемые в процессе гидрирования CO₂, могут быть использованы в качестве компонентов топлива или химического сырья. Метан может быть возвращен в промышленные процессы в качестве топлива, тем самым CO₂ может быть вовлечен в замкнутый производственный цикл, исключая его выбросы в атмосферу.

Наиболее распространенными катализаторами гидрирования CO₂ до CH₄ являются никелевые [1–10]. В качестве наиболее перспективных для получения углеводородов C₂₊ рассматриваются катализаторы на основе железа, кобальта и меди [11; 12], а также биметаллические железно-кобальтовые [13–15]. Способ получения биметаллического катализатора должен обеспечивать синергию активных фаз [13]. Термолиз двойных комплексных солей железа и кобальта является одним из возможных путей достижения синергии Fe и Co в составе активных центров [14; 15].

Результаты

Гидротермальный синтез проводили в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем (объем вкладыша 50 мл). В автоклав загружали навеску двойной комплексной соли [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆], заливали расчетным количеством дистиллированной воды. Процесс проводили с перемешиванием при 80 об/мин и температуре до 200 °C в течение двух часов. После охлаждения автоклавной бомбы твердый продукт отфильтровывали от маточника, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

Термолиз [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆]₃ проводили в токе аргона (чистота 99,999 %) при 650 °C в течение 1 ч, температуру повышали от 20 до 650 °C со скоростью 10 °C/мин.

Каталитические испытания проводили без стадии предварительной активации в температурном диапазоне от 230 до 320 °C с шагом 20 °C и выдержкой в течение 12 ч для каждой температуры при давлении 2,0 МПа в проточной установке со стационарным слоем катализатора, газообразные реагенты (H₂:CO₂ = 3:1) подавали при объемной скорости (GHSV = 1 500 ч⁻¹).

Образец катализатора, полученный гидротермальным синтезом, был обозначен FeCo-HTS, полученный термолизом — FeCo-THR. Результаты каталитических исследований представлены в таблице.

Важнейшим показателем эффективности катализатора в процессе гидрирования являлась конверсия CO₂ (рис. 1). В присутствии катализатора FeCo-HTS данный показатель был значительно выше и достигал 52 % против наибольшего значения в 26 % для FeCo-THR. Однако для FeCo-HTS данный показатель был близок к наибольшей величине уже при 270 °C (49 %), и дальнейшее повышение температуры до 290 °C уже не приводило к его существенному повышению. Для катализатора FeCo-THR конверсия CO₂ монотонно возрастала во всем изученном диапазоне температур, но не превышала 26 %.

В присутствии катализатора FeCo-HTS преобладающим продуктом реакции гидрирования CO₂ являлся метан — селективность по данному продукту во всем изученном диапазоне температур колебалась в диапазоне 45–52 % мас. (рис. 2). Для образца FeCo-THR селективность по CH₄ была намного ниже, чем для аналога, полученного гидротермальным синтезом, и монотонно возрастала от 5 до 17 % мас.

Влияние температуры процесса гидрирования CO_2 на селективность в присутствии биметаллических катализаторов, полученных термолизом и гидротермальным синтезом

Температура, °C	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %мас.			
		C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO
FeCo-THR					
230	12	5	2	78	15
250	14	7	3	73	17
270	18	11	4	62	23
290	21	14	4	55	27
310	26	17	4	54	25
FeCo-HTS					
230	6	52	11	37	73
250	30	45	35	17	15
270	49	49	40	8	4
290	52	50	41	9	4

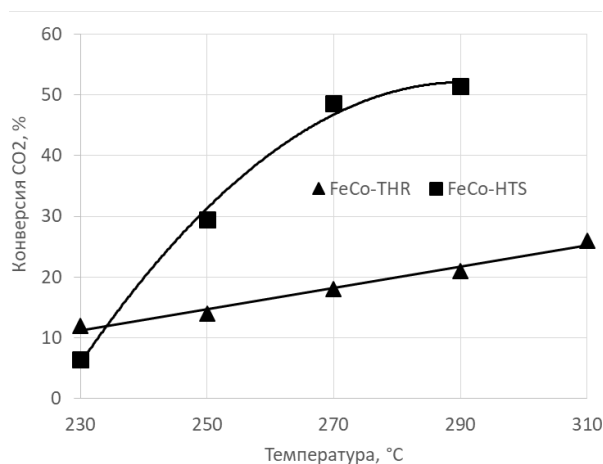


Рис. 1. Зависимости конверсии в реакции гидрирования CO_2 от температуры в присутствии катализаторов FeCo-HTS и FeCo-THR

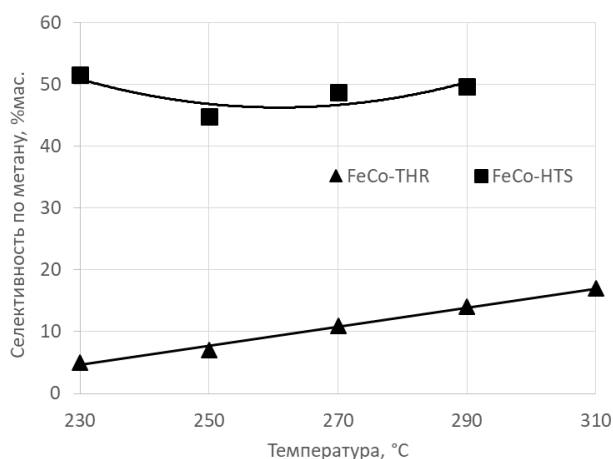


Рис. 2. Зависимости селективности по метану в реакции гидрирования CO_2 от температуры в присутствии катализаторов FeCo-HTS и FeCo-THR

Зависимости селективности по углеводородам C_{5+} для обоих рассматриваемых образцов были сходны — данный показатель снижался с повышением температуры процесса (рис. 3). Катализатор FeCo-THR, полученный термолизом, характеризовался значительно более высокими значениями селективности по C_{5+} во всем изученном диапазоне температур — с повышением температуры его величина снижалась от 78 до 54 % мас., для FeCo-HTS — от 37 до 9 % мас.

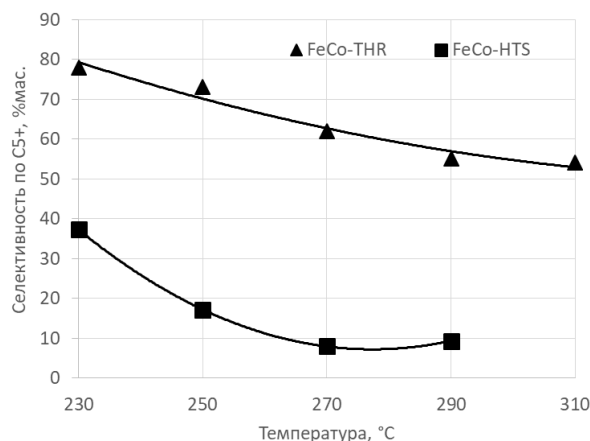


Рис. 3. Зависимости селективности по углеводородам C_{5+} в реакции гидрирования CO_2 от температуры в присутствии катализаторов FeCo-HTS и FeCo-THR

Для образца FeCo-HTS наблюдали нетипичную для процессов гидрирования оксидов углерода зависимость от температуры для селективности по C_{2+} — данный показатель был практически стабилен во всем изученном диапазоне температур и составлял ~50 % мас. (рис. 4). В присутствии FeCo-THR зависимость данного показателя от температуры имела типичный характер с выраженной тенденцией к снижению с увеличением температуры (от 80 до 58 % мас.).

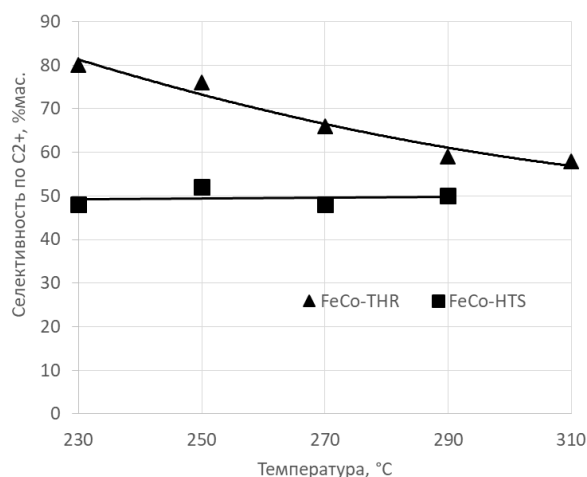


Рис. 4. Зависимости селективности по углеводородам C_{2+} в реакции гидрирования CO_2 от температуры в присутствии катализаторов FeCo-HTS и FeCo-THR

На основании результатов каталитических исследований было показано, что способ получения катализатора для процесса гидрирования CO_2 на основе двойных комплексных солей оказывает принципиальное влияние на конверсию сырья и состав получаемых продуктов. Так, для образца FeCo-THR, полученного термолизом, основными продуктами являются углеводороды C_{5+} , что свидетельствует о преобладании роста цепи над прямым гидрированием и относительно низкой

вероятности обрыва цепи. Наличие в составе продукта значительных количеств CO, являющегося промежуточным продуктом гидрирования CO₂ в углеводороды, подтверждает недостаточно высокую активность катализатора в реакциях гидрирования. Согласно представлению о механизме гидрирования оксидов углерода, предполагается, что на первой стадии происходит гидрирование CO₂ до CO, после чего происходит реадсорбция CO и его взаимодействие с водородом, в ходе которого возможно образование различных интермедиатов CH_x [16]. Исходя из данного представления, недостаточная гидрирующая активность катализатора в случае гидрирования CO₂ способствует повышению селективности по углеводородам C₅₊ (вероятность продолжения полимеризации превышает вероятность обрыва цепи гидрированием), но является ограничением его общей активности, что наблюдается в случае катализатора FeCo-THR в виде относительно низкой конверсии CO₂. В случае катализатора FeCo-HTS, напротив, содержание CO в продуктах реакции минимально (3–4 % мас.), а основным продуктом реакции является метан, что свидетельствует о высокой гидрирующей активности и преобладании гидрирования над полимеризацией. Продуктами полимеризации являются преимущественно углеводородные газы C₂–C₄, что является следствием высокой вероятности обрыва цепи за счет гидрирования. За счет интенсивного протекания реакции гидрирования конверсия CO₂ значительно выше, чем для FeCo-THR, но при достижении величины данного показателя ~50 % фактически достигается предел и дальнейший рост конверсии ограничивается, вероятно, нехваткой активных центров.

Результаты каталитического эксперимента согласуются с данными рентгенофазового анализа (рис. 5). Для обоих образцов после процесса гидрирования CO₂ основной кристаллизованной фазой был сплав CoFe в упорядоченном состоянии (база данных PDF#49-1567). Данный тип активных центров способствует протеканию реакции сдвига водяного газа. В результате реакции, протекающей на железосодержащих фрагментах, образуется монооксид углерода, который может реадсорбироваться на кобальтсодержащем фрагменте частицы и затем гидрироваться до интермедиатов CH_x либо метана. В случае образца FeCo-THR было отмечено присутствие фаз, активных в процессе полимеризации интермедиатов CH_x, таких как карбиды Fe₇C₃ (база данных JCPDS-75-1499) и χ -Fe₅C₂ (база данных JCPDS-51-0997), а также магнетита Fe₃O₄ (база данных JCPDS-79-0419). Доля данных фаз в составе образца относительно невелика, что согласуется с наблюдаемой в каталитическом эксперименте относительно невысокой конверсией CO₂. Для образца FeCo-HTS, помимо фазы железо-кобальтового сплава, отмечено присутствие CoFe₂O₄ (база данных JCPDS- 22-1086), CoO (база данных JCPDS-43-1004), Fe₃C (база данных JCPDS-72-1110), Co₃C (база данных JCPDS-026-0450) и α -Co (база данных JCPDS Card No. 05-0727). В этом наборе фаз преобладают катализирующие гидрирование, в первую очередь α -Co и CoO, присутствие Fe₃C и Co₃C обеспечивает протекание полимеризации интермедиатов CH_x, но содержание этих фаз невелико, преобладают гидрирующие фазы, что согласуется с составом получаемых продуктов — преобладают метан и углеводороды C₂–C₄, конверсия CO₂ ограничена относительно невысоким содержанием каталитически активных фаз.

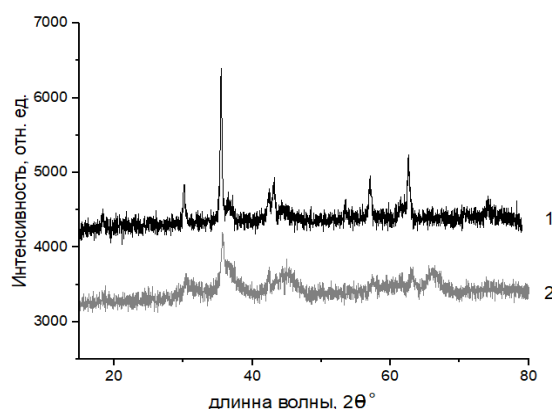


Рис. 5. Спектры РФА катализаторов FeCo-THR (1) и FeCo-HTS (2)

Выводы

Изучено влияние метода получения катализатора на основе двойных комплексных солей железа и кобальта — термоллиз либо гидротермальный синтез — на его свойства в процессе гидрирования CO_2 . Установлено, что применение метода гидротермального синтеза позволяет достичь более высокой конверсии CO_2 (до 51,5 %), чем в случае получения катализатора методом термоллиза (до 27 %), однако селективность катализатора, полученного термоллизом, по углеводородам C_{5+} выше, чем для аналога, полученного гидротермальным синтезом. Установлено, что применение различных методов приготовления катализатора — термоллиза либо гидротермального синтеза — приводит к существенным различиям в фазовом составе катализаторов. Основными каталитически активными фазами катализатора, полученного термоллизом, являются карбиды железа Fe_7C_3 и $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, катализирующие полимеризацию интермедиатов CN_x с образованием углеводородов C_{5+} ; для образца, полученного гидротермальным синтезом, наибольшую каталитическую активность проявляют фазы $\alpha\text{-Co}$ и CoO , катализирующие реакции гидрирования с образованием в качестве основного продукта метана. Таким образом, изменение метода получения катализатора гидрирования CO_2 на основе двойных комплексных солей позволяет получить различные составы активной фазы и изменять направление применения катализатора для получения синтетических жидких углеводородов либо метана.

Список источников

1. Dement'ev K. I., Dementeva O. S., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Magomedova M. V., Maximov A. L., Lyadov A. S., Starozhitskaya A. V., Chudakova M. V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petroleum Chemistry*. 2022. Vol. 62. P. 445–474.
2. Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides // *Journal of Catalysis*. 2016. Vol. 343. P. 178–184.
3. Cárdenas-Arenas A., Cortés H. S., Bailón-García E., Davó-Quinónero A., Lozano-Castelló D., BuenoLópez, A. Active, selective and stable NiO-CeO_2 nanoparticles for CO_2 methanation // *Fuel Processing Technology*. 2021. Vol. 212 (106637). P. 1–8.
4. García-Moncada N., Navarro J. C., Odriozola J. A., Lefferts L., Faria J. A. Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO_2 for CO_2 methanation in micro-monoliths // *Catalysis Today*. 2022. Vol. 383. P. 205–215.
5. Huynh H. L., Tucho W. M., Yu. Z. Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO_2 methanation // *Green Energy & Environment*. 2020. Vol. 5 (4) P. 423–432.
6. Fang X., Xia L., Li S., Hong Z., Yang M., Xu X., Xu J., Wang X. Superior 3DOM $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ supports for Ni to fabricate highly active and selective catalysts for CO_2 methanation // *Fuel*. 2021. Vol. 293 (120460). P. 1–13.
7. Ye R. P., Liao L., Reina T. R., Liu J., Chevella D., Jin Y., Fan M., Liu J. Engineering Ni/SiO_2 catalysts for enhanced CO_2 methanation // *Fuel*. 2021. Vol. 285 (119151). P. 1–10.
8. Yan Z., Liu Q., Liang L., Ouyang J. Surface hydroxyls mediated CO_2 methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni-TiO_2 composite catalysts with high activity and reuse ability // *Journal of CO_2 Utilization*. 2021. Vol. 47 (101489). P. 1–12.
9. Riani P., Valsamakis I., Cavattoni T., Escribano V. S., Busca G., Garbarino G. $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO_2 methanation: Effect of La_2O_3 addition // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 284 (119697). P. 1–12.
10. Gao Y., Dou L., Zhang S., Zong L., Pan J., Hu X., Sun H., Ostrikov K., Shao T. Coupling bimetallic Ni-Fe catalysts and nanosecond pulsed plasma for synergistic low-temperature CO_2 methanation // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 420 (127693). P. 1–13.
11. Iqbal M. M. A., Bakar W. A. W. A., Toemen S., Razak F. I. A., Azelee N. I. W. Optimization study by Box-Behnken design (BBD) and mechanistic insight of CO_2 methanation over $\text{Ru-Fe-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst by in-situ FTIR technique // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13 (2). P. 4170–4179.
12. Chaipraditgul N., Numpilai T., Cheng C. K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Wattanakit C., Limtrakul J., Witoon T. Tuning interaction of surface-adsorbed species over $\text{Fe/K-Al}_2\text{O}_3$ modified with transition metals (Cu, Mn, V, Zn or Co) on light olefins production from CO_2 hydrogenation // *Fuel*. 2021. Vol. 283 (119248). P. 1–8.
13. Svidersky S. A., Dement'eva O. S., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Kulikova M. V., Maximov A. L. Hydrogenation of CO_2 over Biochar-Supported Catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63. P. 443–452.
14. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. Catalytic Activity of Thermolyzed $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in CO Hydrogenation Reaction // *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 3782.
15. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S. CO_2 Hydrogenation over Fe-Co Bimetallic Catalyst Derived from the Thermolysis of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. P. 1475.
16. Rommens K. T., Saeys M. Molecular views on Fischer–Tropsch Synthesis // *Chemical Reviews*. 2023. Vol. 123 (9). P. 5798–5858.

References

1. Dement'ev K. I., Dementeva O. S., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Magomedova M. V., Maximov A. L., Lyadov A. S., Starozhitskaya A. V., Chudakova M. V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review). *Petroleum Chemistry*, 2022, Vol. 62, pp. 445–474.
2. Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*, 2016, Vol. 343, pp. 178–184.
3. Cárdenas-Arenas A., Cortés H. S., Bailón-García E., Davó-Quinonero A., Lozano-Castelló D., BuenoLópez, A. Active, selective and stable NiO-CeO₂ nanoparticles for CO₂ methanation. *Fuel Processing Technology*, 2021, Vol. 212, No. 106637, pp. 1–8.
4. García-Moncada N., Navarro J. C., Odriozola J. A., Lefferts L., Faria J. A. Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths. *Catalysis Today*, 2022, Vol. 383, pp. 205–215.
5. Huynh H. L., Tucho W. M., Yu Z. Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation. *Green Energy & Environment*, 2020, Vol. 5, No. 4, pp. 423–432.
6. Fang X., Xia L., Li S., Hong Z., Yang M., Xu X., Xu J., Wang, X. Superior 3DOM Y₂Zr₂O₇ supports for Ni to fabricate highly active and selective catalysts for CO₂ methanation. *Fuel*, 2021, Vol. 293, No. 120460, pp. 1–13.
7. Ye R. P., Liao L., Reina T. R., Liu J., Chevella D., Jin Y., Fan M., Liu J. Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation. *Fuel*, 2021, Vol. 285, No. 119151, pp. 1–10.
8. Yan Z., Liu Q., Liang L., Ouyang J. Surface hydroxyls mediated CO₂ methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni-TiO₂ composite catalysts with high activity and reuse ability. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, Vol. 47, No. 101489, pp. 1–12.
9. Riani P., Valsamakis I., Cavattoni T., Escribano V. S., Busca G., Garbarino G. Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of La₂O₃ addition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, Vol. 284, No. 119697, pp. 1–12.
10. Gao Y., Dou L., Zhang S., Zong L., Pan J., Hu X., Sun H., Ostrikov K., Shao T. Coupling bimetallic Ni-Fe catalysts and nanosecond pulsed plasma for synergistic low-temperature CO₂ methanation. *Chemical Engineering Journal*, 2021, Vol. 420, No. 127693, pp. 1–13.
11. Iqbal M. M. A., Bakar W. A. W. A., Toemen S., Razak F. I. A., Azelee N. I. W. Optimization study by Box-Behnken design (BBD) and mechanistic insight of CO₂ methanation over Ru-Fe-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst by in-situ FTIR technique. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, Vol. 13, No. 2, pp. 4170–4179.
12. Chaipraditgul N., Numpilai T., Cheng C. K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Wattanakit C., Limtrakul J., Witoon T. Tuning interaction of surface-adsorbed species over Fe/K-Al₂O₃ modified with transition metals (Cu, Mn, V, Zn or Co) on light olefins production from CO₂ hydrogenation. *Fuel*, 2021, Vol. 283, No. 119248, pp. 1–8.
13. Svidersky S. A., Dement'eva O. S., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Kulikova M. V., Maximov A. L. Hydrogenation of CO₂ over Biochar-Supported Catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2023, Vol. 63, pp. 443–452.
14. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. Catalytic Activity of Thermolyzed [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] in CO Hydrogenation Reaction. *Molecules*, 2021, Vol. 26, pp. 3782.
15. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S. CO₂ Hydrogenation over Fe-Co Bimetallic Catalyst Derived from the Thermolysis of [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆]. *Catalysts*, 2023, Vol. 13, pp. 1475.
16. Rommens K. T., Saeyns M. Molecular views on Fischer–Tropsch Synthesis. *Chemical Reviews*, 2023, Vol. 123, No. 9, pp. 5798–5858.

Информация об авторах

А. Н. Гостева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Грабчак — младший научный сотрудник;

С. А. Сви́дерский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

М. В. Куликова — доктор наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. N. Gosteva — Ph.D., Senior Researcher;

A. A. Grabchak — Research Assistant;

S. A. Svidersky — Ph.D, Senior Researcher;

M. V. Kulikova — DSc, Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.07.2025; одобрена после рецензирования 23.07.2025; принята к публикации 06.08.2025.
The article was submitted 02.07.2025; approved after reviewing 23.07.2025; accepted for publication 06.08.2025.

Научная статья
УДК 669.014.2:669.14
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.025

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Анна Михайловна Дворникова¹, Елена Анатольевна Белогурова²,
Александр Георгиевич Касиков³, Роман Иванович Корнейков⁴, Иван Гундарович Тананаев⁵**

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹a.dvornikova@chemy.kolasc.net.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1829-8947>

²e.shchelokova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

³cobaltag@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁴r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁵i.tananaev@chemy.kolasc.net.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

В статье представлены результаты изучения возможности жидкостной экстракции ванадия (V) из карбонатных растворов выщелачивания титаномagnetита. Установлено, что вторичные высокомолекулярные спирты не эффективны для этих целей из-за высокого солевого фона. Перспективными экстрагентами являются третичные амины и ЧАО, способные извлекать ванадий из раствора выщелачивания, содержащего значительные количества Na₂SO₄, после корректировки pH.

Ключевые слова:

титаномagnetит, ванадий, жидкостная экстракция, 2-октанол, 2-октанон, Alamine 308, Aliquat 336

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0065.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0065.

Для цитирования:

Экстракционное извлечение ванадия(V) при переработке титаномagnetитового концентрата / А. М. Дворникова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 137–143. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.025.

Original article

SOLVENT EXTRACTION OF VANADIUM(V) AT TITANOMAGNETITE CONCENTRATE PROCESSING

**Anna M. Dvornikova¹, Elena A. Belogurova², Alexander G. Kasikov³, Roman I. Korneykov⁴,
Ivan G. Tananaev⁵**

^{1–5}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹a.dvornikova@chemy.kolasc.net.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1829-8947>

²e.shchelokova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

³cobaltag@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁴r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁵i.tananaev@chemy.kolasc.net.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

The paper presents results of studying the possibility of vanadium(V) solvent extraction (SX) from carbonate solutions of titanomagnetite leaching. It was found that secondary high-molecular alcohols are not effective for these purposes due to the high salt concentration. Tertiary amines and quaternary ammonium salts are promising extractants. They are capable of extracting vanadium from a leach solution containing significant amounts of Na₂SO₄ after pH adjustment.

Keywords:

titanomagnetite, vanadium, SX, 2-octanol, 2-octanone, Alamine 308, Aliquat 336

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0065.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0065.

For citation:

Solvent extraction of vanadium(V) at titanomagnetite concentrate processing / A. M. Dvornikova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 137–143. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.025.

Введение

В 2020-х гг. на рынке ванадия наблюдался устойчивый рост за счет перспектив его использования в ванадиевых аккумуляторных редокс-батареях. По оценке специалистов Atlantic, прогнозировалось увеличение потребления ванадия в этом секторе до 50 % к 2025 г. [1]. Мировое производство ванадия в эти годы также демонстрировало устойчивый рост: в частности, с 2010 по 2019 г. оно возросло в 1,5 раза — с 64,6 до 103,6 тыс. т [2]. Несмотря на то, что в 2020 г. объемы производства, как и спрос, сократились в результате кризиса, вызванного пандемией COVID-19, снижение цен на металл способствовало возобновлению интереса к исследованиям ванадиевых аккумуляторов; любой прорыв в данной области приведет к значительному росту спроса на ванадий, что может стать причиной дефицита и повышения цен на металл [3].

Таким образом, в связи с оптимистичностью прогнозов по рынку ванадия, наряду с ограниченностью сырьевой базы, актуальным является исследование возможности переработки техногенного ванадийсодержащего сырья, которое ранее считалось малоперспективным.

В хвостохранилищах апатитонепелинового производства Кольского полуострова еще к концу прошлого века было накоплено порядка 750 млн т техногенного ванадийсодержащего сырья (содержание титаномagnetита более 1,5 %), и ежегодно в отвалы продолжает выводиться порядка 300 тыс. т отходов, имеющих в своем составе высокотитанистый титаномagnetит (15–17 % TiO_2) [4]. Вовлечение в переработку альтернативных сырьевых источников, помимо расширения сырьевой базы, будет способствовать снижению антропогенной нагрузки на экосистемы и улучшению экологической обстановки Арктического региона, поэтому разработка эффективных современных технологий для его переработки является актуальной задачей [5].

Целью настоящей работы является разработка эффективной экстракционной технологии для извлечения ванадия из растворов, полученных при комбинированной пиро-гидрометаллургической переработке титаномagnetитового концентрата Хибинского месторождения.

В качестве объекта исследования были использованы растворы выщелачивания титаномagnetитового концентрата (ТМК) Хибинского месторождения; исходный ТМК содержал приблизительно 0,58 % V_2O_5 . Для эффективного извлечения ванадия в раствор исходный продукт подвергали обжигу при температуре 400–1 100 °С в присутствии щелочных добавок с последующим селективным карбонатным выщелачиванием металла. Полученные растворы выщелачивания содержали до 2 г/л V(V) в присутствии 20–40 г/л Na_2CO_3 .

Модельные растворы ванадия (V) готовили из реактивных солей метаванадата аммония и сульфата натрия квалификации не ниже «Ч», корректировку pH проводили добавлением разбавленных растворов H_2SO_4 и NaOH под контролем pH-метра И-160МИ. Процесс экстракции проводили в пробирках объемом 0,05 л при ручном встряхивании (при комнатной температуре), в экспериментах при повышенной температуре — в термостатируемой круглодонной колбе с магнитным перемешиванием на установке на основе IKA Werke C-MAG HS7 с термодатчиком ETS D5.

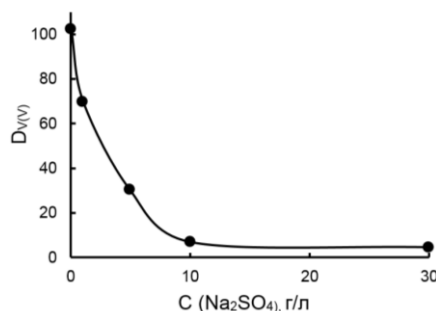
Из обзора литературных данных следует, что для извлечения ванадия (V) из слабощелочных и близких к нейтральным солевым растворам перспективны вторичные алифатические спирты [6; 7] и экстрагенты аминного типа [8; 9]. В настоящей работе для экстракционного извлечения ванадия (V) в качестве экстрагентов были опробованы вторичный октиловый спирт DL-2-октанол (ОКЛ2) квалификации 97,0 % импортного производства (Acros Organics) и его смеси с октиловым кетоном

2-октанолом (ОКН2) квалификации «Ч» отечественного производства («Вектон»), а также классические экстрагенты аминного типа — третичные и четвертичные (ЧАО) амины марок Alamine 308 и Aliquat 336 импортного производства (BASF) в виде растворов в углеводородном разбавителе Russol D70. Содержание ванадия в рабочих растворах определяли по спектрометрической методике, описанной в [7], по окрашенному комплексу, образуемому в присутствии H_2O_2 , на приборе Unico 1201. Показатели извлечения ванадия (V) при экстракции рассчитывали из материального баланса эксперимента.

Результаты

В ходе изучения экстракционного способа извлечения ванадия из растворов щелочного выщелачивания спека было установлено, что прямое извлечение ванадия из растворов без корректировки pH невозможно ни одним из опробованных экстрагентов.

Несмотря на то, что вторичные алифатические спирты способны селективно извлекать ванадий (V) при pH 2–3 [6; 7], его экстракция из раствора выщелачивания ТМК ОКЛ2 и смесями ОКЛ2 с 10–50 об. % ОКН2, которые в ряде случаев проявляли синергетические свойства [10; 11], не происходит из-за высокого содержания солей натрия (≥ 20 г/л Na_2CO_3 , см. рисунок). Синергетический эффект не обнаружен и при экстракции ванадия (V) из модельных растворов в отсутствии солевого фона (табл. 1).



Влияние концентрации Na_2SO_4 на коэффициенты распределения при экстракции ванадия (V) ОКЛ2.
 $C(V)_{исх} = 0,5$ г/л; pH = 2,5; O:B = 1:1; $\tau = 10$ мин; $T = 60$ °C

Таблица 1

Влияние состава экстрагента на степень извлечения ванадия (V) из модельных растворов

Компонент	Содержание, об. %			
ОКЛ2	100	90	70	50
ОКН	0	10	30	50
Степень извлечения E_V , %	82,5	75,2	52,6	52,6

Примечание. $C(V)_{исх} = 1,14$ г/л; pH = 2,5; O:B = 1:1; $T = 60$ °C; $\tau = 10$ мин.

Экстракционные смеси на основе ЧАО с добавкой ОКЛ2 также оказались малоэффективны для прямого извлечения ванадия (V) из раствора выщелачивания (без корректировки pH); степень извлечения не превышала 22,4 % даже для концентрированного 30 об. % Aliquat 336 (табл. 2). К тому же наблюдались затруднения на стадии расслаивания фаз и образование третьей фазы в экстрактах с низким содержанием октилового спирта (5–10 % ОКЛ2).

При нейтрализации карбонатных растворов выщелачивания серной кислотой (в зависимости от pH) возможна достаточно эффективная экстракция ванадия (V) экстрагентами аминного типа (Aliquat 336, Alamine 308) даже при достаточно высоком солевом фоне (≥ 40 г/л Na_2CO_3). Установлено, что высокое содержание октилового спирта в смеси с амином (20 % ЧАО + 80 % ОКЛ2) заметно подавляет экстракцию ванадия (V) даже при нейтрализации раствора до pH = 7,2 ($E_V = 27,6$ %), поэтому далее использовали экстракционные смеси на основе аминов, содержащие небольшие количества спирта или кетона в качестве модификатора.

Таблица 2

Экстракция V (V) из карбонатных растворов выщелачивания
без корректировки pH экстракционными смесями
на основе Aliquat 336 и ОКЛ2 или ОКН2 в качестве модификаторов

Компонент	Содержание, об. %			
Aliquat 336	10	10	15	30
Модификатор	—	40 ОКЛ2	5 ОКЛ2	10 ОКЛ2
Разбавитель	90 ОКЛ2	50 ОКН	80 Russol D70	60 Russol D70
E_V , %	Экстракции нет	Экстракции нет	20,0	22,4

Примечание. $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \sim 20\text{--}40$ г/л; $C(V)_{\text{исх}} \sim 0,6$ г/л; pH $\sim 12\text{--}12,5$; O:B = 1:1; $T = 25$ °C; $\tau = 5$ мин.

Оптимизация процесса выщелачивания показала, что для высокоселективного извлечения ванадия необходимо содержание карбоната натрия в растворах порядка 40 г/л при содержании ванадия 0,5–1 г/л. Прямая нейтрализация таких растворов до pH, необходимого для последующей экстракции ванадия (V), требует значительного расхода кислоты при корректировке pH, что также приводит к разбавлению растворов и увеличению объемов потоков. С целью снижения объемов растворов, подаваемых на экстракцию, опробована схема с предварительным концентрированием ванадия путем упаривания. При упаривании в 5–7 раз из раствора выпадал осадок Na_2CO_3 , который можно отделить и вернуть на стадию переработки ванадиевого концентрата.

Однако в результате последующей нейтрализации упаренного раствора до pH = 8,52 из раствора выпал трудно фильтруемый осадок (вероятно, на основе кремниевой кислоты), который, помимо прочего, способен частично сорбировать ванадий, что приводит к его потерям. Поэтому, несмотря на достаточно высокие показатели экстракции ванадия 30 % Aliquat 336 с добавкой 10 % ОКЛ2 из маточного раствора фильтрации ($E_V = 91,2$ %) на высоком солевом фоне (~ 200 г/л Na_2CO_3), такая схема малоприменима для применения на практике.

Проведена оценка необходимой глубины нейтрализации растворов выщелачивания для последующего эффективного извлечения ванадия (V). Установлено, что основной расход кислотного реагента приходится на нейтрализацию растворов до pH $\sim 6\text{--}7$, которая происходит с достаточно бурным выделением CO_2 и занимает значительное время (10–15 мин в условиях лабораторного эксперимента), после установления pH ниже 6 выделение газа практически прекращается и на доведение pH до более кислых значений требуется небольшое количество кислоты. Более глубокая нейтрализация и подкисление раствора до pH $\sim 2\text{--}3$ делает возможной извлечение ванадия (V) менее основными, чем ЧАО, реагентами класса третичных аминов, в частности Alamine 336 [12–17]. Преимуществом последних является более легкая реэкстракция и часто более высокая селективность, чем при использовании ЧАО.

Получены данные по влиянию кислотности водной фазы на экстракцию ванадия (V) экстрагентами различного состава (табл. 3).

Таблица 3

Влияние pH на экстракцию ванадия (V) экстрагентами аминного типа
из раствора выщелачивания ТМК после корректировки pH

Состав экстрагента, об. %	pH исходного раствора						
	1,99	3,01	4,32	6,20	7,67	8,10	8,52
30 Aliquat 336 +10 ОКЛ2	90,9	99,0	Н/д	Н/д	Н/д	84,6	93,2
30 Alamine 308 +10 ОКЛ2	88,3	99,8	97,5	94,6	84,0	Н/д	Н/д
30 Alamine 308 +30 ОКН	Н/д	100,0	99,2	98,0	92,3	Н/д	Н/д

Примечание. $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \sim 20\text{--}40$ г/л; $C(V)_{\text{исх}} = 0,4\text{--}0,5$ г/л; O:B = 1:1; $T = 25$ °C; $\tau = 5$ мин. Н/д — нет данных.

Как видно из табл. 3, в условиях эксперимента эффективная экстракция ванадия (V) 30 об.% Alamine 308 возможна в более широком диапазоне pH ($\text{pH} \sim 3\text{--}6$), чем заявлено в литературных источниках [12–17], что, возможно, связано с высоким солевым фоном в исследуемой системе.

Изучена возможность щелочной реэкстракции из экстрактов аминного типа. Установлено, что из экстрактов на основе 30 % Alamine 308 возможна реэкстракция $\sim 80\text{--}81$ % ванадия (V) 3 моль/л аммиаком, при этом в таких условиях реэкстракция ванадия из ЧАО аналогичной концентрации не идет. Для выделения ванадия из последних нужны более жесткие условия, например, растворы 5 моль/л H_2SO_4 (степень реэкстракции, $E_{\text{p/3}} \sim 34$ %) или 1–2 моль/л NaOH ($E_{\text{p/3}} \sim 21$ %), поэтому для получения более чистых растворов товарной формы ванадия в виде солей аммония более перспективны экстрагенты на основе третичных аминов.

Тем не менее известно [15; 18], что в присутствии ванадия классические экстрагенты на основе третичных аминов с добавлением спирта в процессе эксплуатации в достаточно кислых растворах ($\text{pH} \leq 1$) могут подвергаться гидролизу, поэтому для извлечения ванадия, возможно, следует использовать экстракционные смеси, которые могут работать в менее кислых средах и не содержат спирта, в частности смеси Alamine 308 с кетоном ОКН2. Следует отметить, что устойчивость экстрагентов такого состава к гидролизу требует дополнительных исследований перед внедрением в производственную практику.

Выводы

Установлено, что для извлечения ванадия из раствора выщелачивания ТМК перспективно использовать экстрагенты аминного типа после предварительной корректировки pH; 10–30 об. % растворы третичных аминов и ЧАО достаточно эффективно экстрагируют ванадий (V) из растворов с высоким содержанием солей (в том числе после упарки приблизительно в 5–7 раз) при pH 2 и 8,5 соответственно (до 93,2 %), при этом реэкстракция из третичных аминов, в отличие от ЧАО, возможна растворами аммиака с концентрацией 50 г/л.

Список источников

1. Влияние параметров обжига и реагентов на извлечение ванадия из техногенного сырья / М. В. Шубина [и др.] // Теория и технология металлургического производства. 2023. Т. 46, № 3. С. 4–9.
2. Колоскова И. С. Мировой и российский рынок ванадия // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2022. Т. 177, № 2. С. 80–84.
3. Обзор мирового рынка ванадия и перспективы развития до 2034 г. 2025. URL: https://marketpublishers.ru/report/industry/metallurgy/vanadium_market_review.html (дата обращения: 04.06.2025).
4. Щукина Е. С., Виноградова С. В., Закурко Д. В. Поведение титаномагнетита при его взаимодействии с раствором серной кислоты // Труды КНЦ РАН. Сер. Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 435–442.
5. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.
6. Способ извлечения ванадия из кислых растворов: пат. 2492254 Рос. Федерация МПК С 22 В 34/22, 3/26; заявл. 29.06.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 25. 9 с.
7. Kasikov A. G., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of iron(III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones // Solv. Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40, no. 3, pp. 1–18.
8. Solvent extraction of vanadium from sodium carbonate–sodium bicarbonate solution using Aliquat-336 / F. Yang [et al.] // Mining, Metallurgy and Exploration. 2020, no. 37. P. 1667–1672.
9. Preparation of vanadyl sulfate electrolyte for vanadium flow battery from vanadium slag using calcium salt precipitation, sodium carbonate leaching and solvent extraction / Z. Wang [et al.] // Hydrometallurgy. 2023. Vol. 222. P. 106146.
10. Дворникова А. М., Касиков А. Г. Синергетическая экстракция ванадия (V) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из серноокислых растворов // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2020. Т. 11, № 3–4. С. 51–54.
11. Kasikov A. G., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of iron(III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones // Solv. Extr. Ion Exch. 2022, Vol. 40, no. 3, pp. 1–18.
12. Recovery of pure vanadium pentoxide from spent catalyst by solvent extraction / S. Sadanandam [et al.] // Trans. Indian Inst. Met. 1996. Vol. 49, no. 6. P. 795–801.

13. Lozano L. J., Godínez C. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and Alamine 336 // *Minerals Engineering*. 2003. Vol. 16, no. 3. P. 291–294.
14. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes / R. Navarro [et al.] // *Waste Management*. 2007. Vol. 27, no. 3. P. 425–438.
15. Speciation of vanadium (V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol / A. Chagnes [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 20–24.
16. G. Ye [et al.] Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235 // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 177. P. 27–33.
17. Recovery of vanadium from leach solutions of vanadium slag using solvent extraction with N235 / Z. Qin [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 192. P. 105259.
18. Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol phase modifier in acidic sulfate media in the presence of vanadium (V) / A. Chagnes [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 105, no. 3. P. 328–333.

References

1. Shubina M. V., Mahotkina E. S., Shubin I. G. Vliyanie parametrov obzhiga i reagentov na izvlechenie vanadiya iz tehnoгенного syriya [Influence of roasting parameters and reagents on the extraction of vanadium from technogenic raw materials]. *Theor. i technol. metallurg. proizvodstva* [Theory and Technology of Metallurgy], 2023, Vol. 46, no. 3, pp. 4–9. (In Russ.).
2. Koloskova I. S. Mirovoy i Rossiyskiy rynek vanadiya [Vanadium market of Russia]. *Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources. Economics and Management], 2022, Vol. 177, no. 2, pp. 80–84. (In Russ.).
3. *Obzor mirovogo rynka vanadiya i perspektivy razvitiya do 2034 g.* [World's vanadium market review and its prospects up to 2034]. 2025. Available at: https://marketpublishers.ru/report/industry/metallurgy/vanadium_market_review.html (accessed 04.06.2025). (In Russ.).
4. Schukina E. S., Vinogradova S. V., Zakurko D. V. Povedenie titanomagnetita pri ego vzaimodeistvii s rastvorom sernoi kisloty [Behavior of titanomagnetite during its interaction with sulfuric acid solution]. *Trudy KNC RAN. Ser. Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Technical Sciences Series], 2024, Vol. 15, no. 1, pp. 435–442. (In Russ.).
5. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizatsiya i kompleksnaya pererabotka produktov i otkhodov gazoochistki medno-nikelievogo proizvodstva* [Utilization and complex processing of gas purification products and waste of copper-nickel production]. Apatity, FITZ KNC RAN, 2019, 196 p.
6. Kasikov A. G., Petrov V. N., Petrova A. M. Sposob izvlecheniya vanadiya iz kislykh rastvorov. Pat. 2492254 Russia IPC C 22 B 34/22, 3/26. [Method for extracting vanadium from acid solutions. Patent 2492254 Russia IPC C 22 B 34/22, 3/26], appl. 29.06.2012, publ. 10.06.2013, Bul. no. 25. (In Russ.).
7. Kasikov A. G., Petrov V. N., Petrova A. M. Extraction of vanadium (V) from acid solutions with octyl alcohol isomers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, no. 3, pp. 355–359.
8. Yang F., Li X., Han L., Gao F., He Ch., Wei Y. Solvent extraction of vanadium from sodium carbonate–sodium bicarbonate solution using Aliquat-336. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 2020, no. 37, pp. 1667–1672.
9. Wang Z., Chen L., Yin R., Li Z., Deng G., Liang B., Zhu Y., Wu K., Luo D. Preparation of vanadyl sulfate electrolyte for vanadium flow battery from vanadium slag using calcium salt precipitation, sodium carbonate leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 2023, Vol. 222, p. 106146.
10. Dvornikova A. M., Kasikov A. G. Sinergeticheskaya ekstrakciya reniya (VII) smesyami na osnove visokomolekulyarnykh alifaticheskikh spirtov I ketonov iz sernokislykh rastvorov [Rhenium (VII) synergistic solvent extraction with mixtures on the basis of high-molecular aliphatic alcohols and ketones from sulphuric acid solutions]. *Trudy KNC RAN. Khimiya i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials Science], 2020, Vol. 11, no. 3–4, pp. 51–54. (In Russ.).
11. Kasikov A. G., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of iron(III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2022, Vol. 40, no. 3, pp. 1–18.
12. Sadanandam S., Fonseca N. F., Gharat S. S., Menon N. K., Tangri S. K., Mukherjee T. K. Recovery of pure vanadium pentoxide from spent catalyst by solvent extraction. *Trans. Indian Inst. Met.*, 1996, Vol. 49, no. 6, pp. 795–801.
13. Lozano L. J., Godínez C. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and Alamine 336. *Minerals Engineering*, 2003, Vol. 16, no. 3, pp. 291–294.
14. Navarro R., Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Guibal E. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. *Waste Management*, 2007, Vol. 27, no. 3, pp. 425–438.
15. Chagnes A., Rager M.-N., Courtaud B., Thiry J., Cote G. Speciation of vanadium (V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol. *Hydrometallurgy*, 2010, Vol. 104, pp. 20–24.

16. Ye G., Hu Y., Tong Z., Lu L. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235. *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 177, pp. 27–33.
17. Qin Z., Zhang G., Xiong Y., Luo D., Li C., Tang S. Recovery of vanadium from leach solutions of vanadium slag using solvent extraction with N235. *Hydrometallurgy*, 2020, Vol. 192, pp. 105259.
18. Chagnes A., Fosse C., Courtaud B., Thiry J., Cote G. Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol phase modifier in acidic sulfate media in the presence of vanadium (V). *Hydrometallurgy*, 2011, Vol. 105, no. 3, pp. 328–333.

Информация об авторах

А. М. Дворникова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, заместитель директора по инновациям;
И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, директор.

Information about the authors

A. M. Dvornikova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
E. A. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
R. I. Korneykov — PhD (Engineering), Deputy Director for Innovation;
I. G. Tananaev — Academician of RAS, DSc (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 27.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 01.07.2025.
The article was submitted 27.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 01.07.2025.

Научная статья
УДК 669.294:621.762.2.242
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА МАГНИЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

**Вениамин Моисеевич Орлов¹, Евгений Николаевич Киселев²,
Кирилл Андреевич Яковлев³, Надежда Анатольевна Яковлева⁴**

^{1–4} Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²e.kiselev@ksc.ru

³k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

⁴n.iakovleva@ksc.ru

Аннотация

Исследован фазовый состав продуктов магниетермического восстановления в смеси компонентов $Ta_2O_5 - Mg$ и $Ta_2O_5 - Mg - NaCl$. Установлено, что в ходе выдержки продуктов восстановления при температуре 800–830 °С происходит упорядочивание кристаллической решетки тантала. Период элементарной ячейки уменьшился с 3,379 до 3,301 Å, что соответствует металлу с низким содержанием кислорода.

Ключевые слова:

тантал, пентаоксид тантала, магниетермическое восстановление, удельная поверхность

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 Российской академии наук № FMEZ-2022-0058.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0058.

Для цитирования:

Влияние условий восстановления пентаоксида тантала магнием на фазовый состав получаемых продуктов / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 144–148. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026.

Original article

EFFECT OF TANTALUM PENTOXIDE MAGNESIUM-THERMIC REDUCTION CONDITIONS ON THE PRODUCTS PHASE COMPOSITION

Veniamin M. Orlov¹, Eugene N. Kiselev², Kirill A. Yakovlev³, Nadezhda A. Yakovleva⁴

^{1–4} Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹v.orlov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9382-5495>

²e.kiselev@ksc.ru

³k.iakovlev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3338-1802>

⁴n.iakovleva@ksc.ru

Abstract

The phase composition of magnesium-thermal reduction products in the mixture of components $Ta_2O_5 - Mg$ and $Ta_2O_5 - Mg - NaCl$ was studied. It has been found that tantalum crystal lattice ordering occurs during holding of reduction products at a temperature of 800–830 °C. The unit cell period decreased from 3.379 to 3.301 Å corresponding to a low oxygen metal.

Keywords:

tantalum, tantalum pentoxide, magnesium-thermic reduction, specific surface area

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0058.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0058.

For citation:

Effect of tantalum pentoxide magnesium-thermic reduction conditions on the products phase composition / V. M. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 144–148. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.026.

Введение

Тантал, благодаря сочетанию уникальных свойств, нашел применение во всех ведущих отраслях техники [1]. Основными продуктами при переработке танталсодержащего сырья являются гептафторотанталат калия (K_2TaF_7) и пентаоксид тантала (Ta_2O_5). Металл получают восстановлением этих соединений [2]. При этом на долю натриетермического восстановления гептафторотанталата калия приходится более 90 % производимого металлического тантала [3]. При получении порошка тантала, служащего прекурсором для производства компактного металла, обычно используют простой в аппаратном оформлении способ [4]. Восстановление ведут на воздухе в стальном коническом тигле с негерметичной крышкой. В тигель послойно загружают K_2TaF_7 и натрий с избытком последнего не менее 15 %. Реакционную массу дробят и отмывают от солей. Содержание кислорода в полученном таким способом порошке тантала составляет от 1,5 до 3 % [1]. Такой порошок служит основой для получения компактного металла методами спекания и плавки [2]. Для получения компактного металла из Ta_2O_5 применяют алюминотермическое восстановление [5]. Полученный сплав рафинируют электронно-лучевой плавкой. Такой способ получения слитков высокочистого тантала не нашел широкого промышленного применения из-за низкого прямого извлечения тантала.

В последние десятилетия развивается получение порошка тантала восстановлением пентаоксида магнием. Процесс осуществлялся либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6; 7], либо парами магния [8; 9]. Хотя процесс натриетермического восстановления не идеален и имеет ряд недостатков [10], использование магниетермического восстановления для получения порошка металлического тантала как прекурсора компактного металла в мировой практике неизвестно. В то же время магниетермическое восстановление пентаоксида, по сравнению с натриетермией, более экологичный и экономически целесообразный процесс. Объем растворов, образующихся при выщелачивании оксида магния из продуктов реакции, в 3–4 раза меньше. Расход реагентов на получение 1 кг порошка Та практически в 2 раза меньше.

В простейшем варианте магниетермическое восстановление можно реализовать в смеси реагентов. После инициирования процесс протекает с большой скоростью, но для полного завершения требует последующей выдержки при высокой температуре.

Целью настоящей работы было исследование влияния состава шихты и условий восстановления на изменение фазового состава продуктов восстановления и характеристики полученных порошков тантала.

Материалы и методы

В качестве прекурсора для восстановления использовали пентаоксид, полученный окислением металлического порошка тантала на воздухе при температуре 800 °С в течение 2 ч. Пентаоксид тщательно смешивали с порошком магния марки МПФ-3 и нейтральными солями (KCl , $NaCl$ марки «х. ч.»), предварительно прокаленными в течение 2 ч при температуре 600 °С. Подготовленную таким образом шихту загружали в стальной реакционный стакан, закрывали крышкой, в отверстие которой проходил чехол термопары. Стакан помещали в реторту-реактор, ее герметизировали, вакуумировали до остаточного давления 10 Па. Реторту заполняли аргоном и температуру в печи поднимали до требуемой. Выдержка при заданной температуре составляла 1 и 3 ч, после чего температуру снижали до 700 °С и вакуумировали реактор в течение 0,5 ч для удаления остатков магния из продуктов реакции. Для того чтобы проследить изменения, происходящие в шихте на разных стадиях процесса восстановления и ее термообработки, в ряде опытов нагрев периодически прерывали. После охлаждения реактора брали пробу продуктов реакции для РФА. Для выделения порошка тантала продукты реакции дважды обрабатывали 15 %-м раствором HNO_3 в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Затем порошок тантала отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при 85 °С.

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью порошкового дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония), оснащенного трубкой с медным анодом и графитовым монохроматором

(рентгенофазовый анализ, РФА). Качественный анализ дифрактограмм и оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли с использованием пакета программного обеспечения базы данных PDF-4+ 2021 (ICDD, США). Расчет размеров элементарной ячейки тантала выполняли методом полнопрофильного анализа в программном обеспечении SmartLab Studio II (Rigaku, Япония).

Результаты

В процессе нагрева шихты реакция начиналась в интервале температуры 550–600 °С и сопровождалась кратковременным резким скачком температуры. В дальнейшем температура в течение 300 °С снижалась до 700–800 °С. Температурные режимы и характеристики полученных в разных условиях восстановления порошков тантала приведены в таблице.

Влияние состава шихты на характеристики полученных порошков тантала

№	Шихта					Восстановление				Порошок	
	Ta ₂ O ₅ , г	Mg		KCl, %	NaCl, %	Тн, °С	Тм, °С	Тв, °С	t, ч	S, м ² /г	C _O , %
		г	изб., %								
1	50	28	100	—	—	546	890	830	1	12,5	5,1
2	50	28	100	—	—	560	877	830	3	16,9	3,5
3	50	34	150	—	—	565	936	860	3	12,8	1,7
4	50	22	60	30	—	570	962	830	1	12,6	3,0
5	50	22	60	30	—	595	1000	830	3	5,7	1,2
6	50	24	75	—	30	—	—	860	3	7,6	1,5
7	100	42	50	—	40	590	1091	850	3	5,7	2,2
8	100	42	50	—	68	444	1042	800	3	—	—
9	100	56	100	—	—	432	936	800	3	—	—

Примечание. Тн, Тм, Тв — температура начала реакции, максимальная и выдержки; t — длительность выдержки; S — удельная поверхность; C_O — содержание кислорода

Следует обратить внимание на то, что температура начала реакции и максимальная температура при использовании шихты с нейтральными солями несколько выше (опыты 1, 2 и 4, 5). Уменьшение избытка магния в шихте и увеличение массы пентаоксида сопровождается увеличением максимальной измеренной температуры реакции. Несмотря на то, что максимальная температура превышала температуру плавления NaCl, продукты реакции представляли собой рассыпчатую массу черного цвета.

Дифрактограммы реакционной массы, полученной при восстановлении шихты Ta₂O₅-Mg и Ta₂O₅-Mg-NaCl после первых 180–240 с от начала восстановления, а также после разной длительности выдержки и отгонки избытка магния, приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

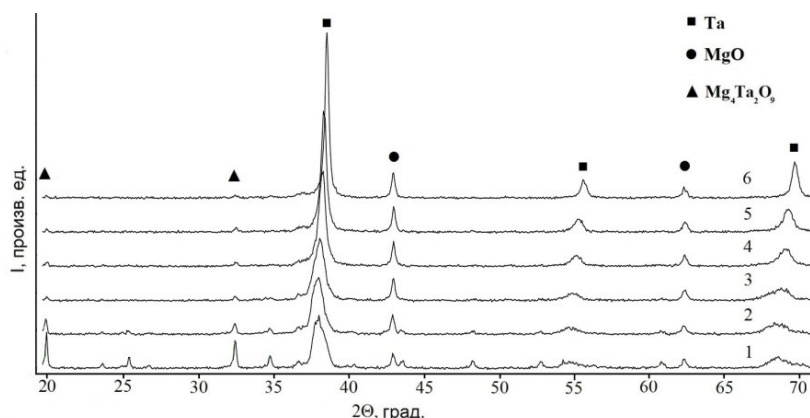


Рис. 1. Фазовый состав продуктов восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg на разных стадиях процесса: 1 — после скачка температуры и после выдержки, с: 2 — 1 800, 3 — 3 600, 4 — 7 200; 5 — 10 800; 6 — после отгонки Mg

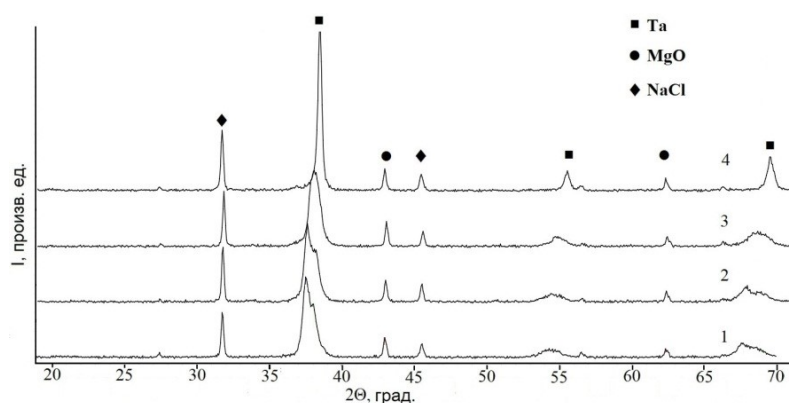


Рис. 2. Фазовый состав продуктов восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg – NaCl на разных стадиях процесса:
1 — после скачка температуры и после выдержки, 2 — 1 800, 3 — 3 600; 4 — после отгонки Mg

Сравнение приведенных на рисунках дифрактограмм показывает, что начальная стадия процесса восстановления в этих системах протекает по-разному. При восстановлении шихты Ta₂O₅-Mg-NaCl восстановление пентаоксида проходит сразу до металла без образования промежуточных фаз. При отсутствии добавки NaCl в шихту на первой стадии одновременно протекают два процесса: восстановление пентаоксида до металла и синтез танталата магния Mg₄Ta₂O₉ (ICDD № 00-038-1458) при взаимодействии образовавшегося оксида магния и пентаоксида тантала. Содержание Mg₄Ta₂O₉ на этой стадии процесса, по данным РФА, составляло до 30 %. Аналогичное явление наблюдалось при восстановлении таких шихт в режиме СВС [6; 7]. С увеличением длительности выдержки содержание танталата уменьшалось. При оптимальных условиях восстановления эта фаза в порошках тантала отсутствовала, а содержание кислорода было менее 2 %.

Рефлексы, соответствующие металлическому танталу, наблюдаемые на дифрактограммах продуктов реакции после первых 180–240 с от начала восстановления (дифрактограммы 1 на рис. 1 и 2) имеют значительное уширение. Это может быть следствием нескольких факторов: неупорядоченности образующейся решетки металла, малых размеров зерен фазы тантала (ОКР в пределах 10÷12 нм). Влияние содержания кислорода в металле на этой стадии вряд ли существенно. При содержании кислорода, соответствующего пределу растворимости в тантале, 0,34 % параметр решетки составляет 3,316 Å [11]. При более высокой концентрации будет выделяться фаза Ta₂O₅, которую мы не наблюдали. В ходе последующей выдержки при температуре 800 °С уширение уменьшается как за счет упорядочивания решетки, так и за счет роста ОКР тантала до 18÷23 нм. Одновременно уменьшается размер элементарной ячейки тантала с 3,379 до 3,315 Å. Дополнительная очистка от кислорода за счет восстановления парами магния при его отгонке привела к уменьшению параметра решетки тантала до 3,301 Å, что близко к значению для высокочистого металла — 3,295 Å (ICDD № 04-003-6604).

Выводы

Исследован процесс восстановления пентаоксида тантала магнием в смеси реагентов Ta₂O₅ – Mg и Ta₂O₅ – Mg – NaCl. Получены порошки тантала с содержанием кислорода менее 2 %, которые могут служить прекурсором для выплавки слитков.

Установлено, что в ходе восстановления шихты Ta₂O₅ – Mg на начальной стадии процесса возможно образование промежуточного продукта Mg₄Ta₂O₉, содержание которого снижается с увеличением длительности выдержки.

Уменьшение периода элементарной ячейки кристаллической решетки тантала от 3,379 до 3,315 Å с увеличением длительности выдержки обусловлено ее упорядочиванием и ростом кристаллитов металла.

Список источников

1. Agrawal M., Jha R., Singh R. et al. Flow and stock estimation of tantalum for sustainable supply chain // T.I.C. Bulletin. 2023. № 190. P. 18–31.
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.

3. Bose D. K., Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Tantalum // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. 2002. V. 22, № 4–6. P. 389–412.
4. Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М.: ГНТИЛЧЦМ, 1959. 265 с.
5. Munter R., Parshin A., Yamshchikov L. et al. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: Thermodynamic modelling and scale skilled tests // *Proc. Est. Acad. Sci., Chem*. 2010. V. 59, № 3. P. 243–252.
6. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame*. 2003. V. 135, № 4. P. 539–545.
7. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магнито-термическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы*. 2010. № 3. С. 18–23.
8. Haas H., Schnitter Ch. Production of Capacitor Grade Tantalum And Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proceed. of EMC*. 2005. P. 1–8.
9. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2021. V. 100. November. 105620.
10. Wei X., Xia L.-g., Liu Z.-h. et al. A review of tantalum resources and its production // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2023. V. 33 P. 3132–3156.
11. Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al. Critical oxygen content in porous anodes of solid tantalum capacitors // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*. 1998. V. 9, Iss. 4. P. 309–311.

References

1. Agrawal M., Jha R., Singh R. et al. Flow and stock estimation of tantalum for sustainable supply chain. *T.I.C. Bulletin*, 2023, No 190, pp. 18–31.
2. Zelikman A. N. *Metallurgiya tugoplavkikh redkih metallov* [Metallurgy of Refractory Rare Metals]. Moscow, Metallurgy, 1986, 440 p. (In Russ.).
3. Bose D. K., Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Tantalum. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 2002, Vol. 22, No 4–6, pp. 389–412.
4. Samsonov G. V., Konstantinov V. I. *Tantal i niobij* [Tantalum and Niobium]. Moscow, GNTILCHCM, 1959, 265 p. (In Russ.).
5. Munter R., Parshin A., Yamshchikov L. et al. Reduction of tantalum pentoxide with aluminium and calcium: Thermodynamic modelling and scale skilled tests. *Proc. Est. Acad. Sci., Chem*, 2010, Vol. 59, no. 3, pp. 243–252.
6. Nersisyan H. H., Lee J. H., Lee S. I., Won C. W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder. *Combust. Flame*, 2003, Vol. 135, No 4, pp. 539–545.
7. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Magnietermicheskoe vosstanovlenie oksida tantala v rezhime samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Magnesium-Thermic Reduction of Tantalum Oxide by Self-Propagating High Temperature Synthesis]. *Metally* [Metals], 2010, no. 3, pp. 18–23. (In Russ.).
8. Haas H., Schnitter Ch. Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process. *Proceed of EMC*, 2005, pp. 1–8.
9. Hwang S. M., Park S. J., Wang J. P. et al. Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 2021, Vol. 100, November, 105620.
10. Wei X., Xia L.-g., Liu Z.-h. et al. A review of tantalum resources and its production. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2023, Vol. 33, pp. 3132–3156.
11. Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al. Critical oxygen content in porous anodes of solid tantalum capacitors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*, 1998, Vol. 9, Iss. 4, pp. 309–311.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Е. Н. Киселев — ведущий технолог;
К. А. Яковлев — ведущий инженер;
Н. А. Яковлева — ведущий инженер.

Information about the authors

V. M. Orlov — DSc (Engineering), Principal Researcher;
E. N. Kiselev — Leading Technologist;
K.A. Yakovlev — Leading Engineer;
N. A. Yakovleva — Leading Engineer.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 18.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.

Научная статья
УДК 669.53
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО СПОСОБА В СХЕМАХ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК» ОТ ЦИНКА

**Наталья Станиславовна Арешина¹, Александр Георгиевич Касиков²,
Ольга Александровна Тимощик³, Александр Владимирович Шевцов⁴**

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

³*o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>*

⁴*sn@kolagmk.ru*

Аннотация

Представлены результаты по извлечению цинка сорбционным способом на ионообменных смолах из растворов, образующихся на различных стадиях очистки хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК». Показана перспективность применения анионообменной смолы АМП-п и катионообменной смолы Ку-2-8 для извлечения цинка из реэкстракта, а также использования смолы АМП-п в схеме переработки кеков гидролитической очистки реэкстракта.

Ключевые слова:

цинк, сорбция, извлечение, реэкстракт, кек, выщелачивание

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ–2025–0059.

Для цитирования:

Применение сорбционного способа в схемах очистки никелевых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» от цинка / Н. С. Арешина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 149–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027.

Original article

APPLICATION OF THE SORPTION METHOD IN SCHEMES OF PURIFICATION OF NICKEL SOLUTIONS OF KOLA MMC FROM ZINC

Natalya S. Areshina¹, Alexander G. Kasikov², Olga A. Timoshchik³, Alexander V. Shevtsov⁴

^{1, 2, 3}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴JSC “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

³*o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>*

⁴*sn@kolagmk.ru*

Abstract

The results of the recovery of zinc by sorption on ion-exchange resins from solutions formed at various stages of purification of nickel chloride solutions of Kola MMC are presented. The opportunity of using anion-exchange resin АМП-п and cation-exchange resin Ky-2-8 for the recovery of zinc from the reextract, as well as the use of resin АМП-п in the scheme of cake processing hydrolytic purification of the reextract, are shown.

Keywords:

zinc, sorption, extraction, reextract, cake, leaching

Funding:

State research assignment No. FMEZ–2025–0059.

For citation:

Application of the sorption method in schemes of purification of nickel solutions of Kola MMC from zinc / N. S. Areshina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 149–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027.

Введение

Развитие и усовершенствование технологии комбината «Североникель» АО «Кольская ГМК» сопровождается образованием новых, а также изменениями в составе существующих некондиционных промежуточных продуктов и растворов. В то же время одной из наиболее актуальных проблем остается присутствие в них цинка, повышенное содержание которого приводит к снижению качества товарной продукции.

В настоящее время концентрированные хлоридные никелевые растворы основной технологии никеля очищаются от микропримесей цинка путем жидкостной экстракции с использованием третичных аминов. В процессе противоточной экстракции наблюдается частичная соэкстракция хлорокомплексов меди, кобальта и железа. Вследствие различной устойчивости хлоридных комплексов металлов их извлечение из органической фазы происходит последовательно: в первом противоточном каскаде из экстракта селективно извлекаются медь, кобальт и железо(II), во втором с помощью подкисленной серной кислотой воды — железо(III) и частично цинк. Первый реэкстракт возвращается в оборот, а из второго (реэкстракт-2) производится гидролитическое осаждение металлов концентрированным раствором соды, в результате чего образуются цинксодержащие кеки, которые в настоящее время вывозятся на переработку за пределы предприятия.

В данной работе исследована возможность применения сорбционного способа для извлечения цинка на различных стадиях очистки никелевых растворов, а именно в качестве альтернативного гидролитическому способу очистки реэкстракта-2, а также для глубокого извлечения цинка из растворов сернокислотной переработки цинксодержащих кеков в случае ее организации на предприятии.

Анализ литературных источников и практики действующих предприятий свидетельствует о перспективности применения для сорбции цинка из кислых растворов как анионитов [1–4], так и катионитов [5–9]. Однако обоснованность их выбора должна определяться в каждом конкретном случае в зависимости от постановки задачи, состава и объемов растворов, а также с учетом целесообразности с точки зрения экономики и экологии.

Опробованы доступные аниониты отечественного производства, содержащие в качестве функциональных групп амины различного строения: пористый сильноосновный анионит АМП-п (бензилпиридиновые группы), гелевый сильноосновный анионит ЭДЭ-10П (вторичные, третичные и четвертичные алифатические аминогруппы), гелевый слабоосновный анионит АН-31 (вторичные и третичные алифатические аминогруппы), а также гелевый сильнокислотный катионит Ку-2-8 (сульфогруппы).

Результаты

Предварительные эксперименты по сорбции цинка в статических условиях из реэкстракта-2, отобранного на установке экстракционной цинкоочистки, показали недостаточную эффективность применения анионообменных смол. В связи с этим исследовано влияние хлорид-иона, который вводили в раствор в виде хлорида натрия. Установлено, что низкое содержание Cl^- не позволяет создать приемлемый анионный фон для количественного перевода цинка в формы, лабильные к сорбции. Однако при концентрации 25 г/л и выше в случае применения анионита АМП-п остаточное содержание цинка составило $<0,5$ мг/л, что соответствует его извлечению более 92 %. Глубокое извлечение цинка при данной исходной его концентрации достигалось также при использовании катионита Ку-2-8 без дополнительного введения хлорид-иона (табл. 1).

Анализ на содержание никеля и примесей показал, что при использовании катионита наблюдается высокая степень извлечения цветных металлов и железа (табл. 2), а это препятствует использованию раствора в действующем производстве в качестве никельсодержащего и усложняет регенерацию сорбента. После проведения сорбционной очистки реэкстракта-2 с помощью смолы АМП-п он может быть направлен в никелевое производство или на осаждение кека, не содержащего цинк. Таким образом, выбор сорбента зависит от постановки задачи и последующей утилизации полученных промежуточных продуктов.

Таблица 1

Сорбция цинка из реэкстракта-2

№ опыта	CNaCl, г/л	Ионит	Е, %
1	0 ¹	АМП-п	33
2	3	АМП-п	50
3		ЭДЭ-10П	17
4		АН-31	17
5		АМП-п — насыщение из свежего раствора	33
6	25	АМП-п	>92
7		ЭДЭ-10П	33
8		АН-31	50
9	100	АМП- п	>92
10		ЭДЭ-10П	48
11		АН-31	57
12	0 ¹	Ку-2-8	>92
13		Ку-2-8 — насыщение из свежего раствора	>92

Примечание. Т:Ж = 1:50, t = 22 °С, 1 ч. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,006; Ni — 0,039; Cu — 0,17; Fe — 0,009; Co — 0,033.

¹ Исходный реэкстракт-2 содержит незначительное количество хлорид-иона.

Таблица 2

Сорбция элементов из реэкстракта-2

Ионит	CNaCl, г/л	Извлечение, %				
		Zn	Ni	Cu	Fe	Co
АМП-п	100	>97	0	19	35	7
Ку-2-8	0	>97	94	93	>97	>97

Примечание. Т:Ж = 1:50, t = 40 °С. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,003; Ni — 0,090; Cu — 0,032; Fe — 0,003; Co — 0,005.

Остаточное содержание цинка в растворе после сорбции составило менее 0,1 мг/л, что соответствует его извлечению более 97 %. Более точное определение степени извлечения цинка ограничивается чувствительностью метода атомно-абсорбционной спектроскопии, в связи с чем была проведена серия экспериментов на насыщение с использованием модельных растворов с повышенным содержанием этого элемента (табл. 3).

Таблица 3

Сорбция на насыщение из модельного раствора

Ионит	Стадия оборота	Извлечение, %				
		Zn	Ni	Cu	Fe	Co
АМП-п	1	99	17	16	44	28
	2	98	25	6	33	28
	3	98	25	5	21	25
Ку-2-8	1	97	98	97	>99	>99
	2	94	96	94	>99	>99
	3	90	91	89	67	>99

Примечание. Т:Ж = 1:10, t = 40 °С. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,140; Ni — 0,110; Cu — 0,031; Fe — 0,0033; Co — 0,0067.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой емкости обеих смол по отношению к цинку, но в случае применения катионита наблюдается сильное конкурирующее влияние цветных металлов и железа. Количественные показатели обменной емкости будут определены в дальнейших исследованиях в динамическом режиме сорбции, на данном этапе результаты исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения анионита АМП-п или катионита Ку-2-8 для цинкоочистки реэкстракта-2.

Еще одним вариантом усовершенствования существующей схемы очистки никелевых растворов от цинка является дополнительная переработка кеков гидролитического осаждения, которые в настоящее время отгружаются на утилизацию за пределы предприятия.

В рамках исследований кек цинкоочистки выщелачивали раствором H_2SO_4 , в результате чего получен фильтрат, содержащий, г/л: Zn — 0,130; Ni — 4,1; Cu — 2,3; Fe — 0,62; Co — 0,31. Для последующего извлечения цинка в фильтрат вводили хлорид-ион (25 г/л NaCl) и проводили очистку сорбцией при Т:Ж = 1:10, $t = 40$ °С в течение 1 ч. Извлечение цинка анионообменными смолами составило, %: АМП-п — 96; ЭДЭ-10П — 28; АН-31 — 73.

При использовании катионита без дополнительного введения хлорид-иона сорбция была незначительная и составила 11 %.

Проведена сорбция анионом АМП-п из фильтрата сернокислотного выщелачивания кека с более высоким содержанием цветных металлов, также полученным в ходе лабораторных экспериментов (табл. 4). Данные свидетельствуют о возможности сорбционной очистки фильтратов, полученных при различных условиях, но имеющих аналогичный качественный состав по примесным элементам.

Таблица 4

Извлечение элементов сорбцией АМП-п

Т:Ж	Извлечение, %				
	Zn	Ni	Cu	Fe	Co
1:10	98	23	26	27	25
1:50	91	22	15	31	17

Примечание. $t = 40$ °С, 1 ч. Исходный раствор содержал, г/л: Zn — 0,380; Ni — 8,8; Cu — 8,6; Fe — 2,6; Co — 0,71; NaCl — 100.

Выводы

В результате проведенных исследований показана возможность применения сорбционного способа для извлечения цинка из некондиционных промежуточных продуктов, образующихся при очистке хлоридных никелевых растворов.

Степень извлечения сорбцией на катионите Ку-2-8 из второго реэкстракта экстракционной очистки составила 90–97 %, применение анионита АПМ-п при условии создания достаточного хлоридного фона позволило повысить степень извлечения до 99 %. Высокая степень извлечения цинка (до 98 %) достигалась также сорбцией анионом АМП-п из растворов от сернокислотного выщелачивания кеков гидролитической очистки реэкстракта.

Список источников

- Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН. 2019. 196 с.
- Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
- Колонина Н. П. Удаление малых количеств меди, свинца и цинка из никелевых и кобальтовых хлоридных растворов методом ионного обмена // Журнал прикладной химии. 1960. Т. XXXIII, Вып. 11. С. 2475–2480.
- 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.
- Авфукова Л. С., Белова Т. П. Сорбционное извлечение ионов цветных металлов из многокомпонентных растворов катионитом Ку-2-8 и его зарубежными аналогами // Успехи современного естествознания. 2021, № 6. С. 42–48.

6. Koliehova A., Trokhymenko H., Magas N. Extraction of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8 // *Ecology and environmental technology*. 2019, № 5/3 (49). P. 22–27.
7. Кеймиров М. А. Очистка промывных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов ионообменным способом // *Вестник технологического университета*. 2020. Т. 23, № 12. С. 76–79.
8. Натареев С. В., Ларина А. И., Рябиков А. А., Сырбу С. А. Нестационарные процессы ионообменной сорбции цинка в аппарате с плотным движущимся слоем ионита // *Известия Высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология*. 2025. Т. 86, № 1. С. 101–108.
9. Северова Н. С., Костылева Е. В. Сорбционное извлечение ионов цинка из водных растворов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36, № 13 (262). С. 22–24.

References

1. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizacija i kompleksnaja pererabotka produktov i othodov gazoочистки медно-никелевого производства* [Recycling and complex processing of products and waste from gas purification of copper-nickel production]. Apatity, FIC KNC RAN, 2019, 196 p. (In Russ.).
2. Borbat V. F., Leshh I. Ju. *Novye processy v metallurgii nikelja i kopal'ta* [New processes in nickel and cobalt metallurgy]. Moscow, Metallurgija, 1976, 360 p. (In Russ.).
3. Kolonina N. P. Udalenie malyh količestv medi, svinca i cinka iz nikel'nyh i kopal'tovyh hloridnyh rastvorov metodom ionnogo obmena [Removal of small amounts of copper, lead, and zinc from nickel and cobalt chloride solutions by ion exchange]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1960, vol. XXXIII, issue 11, pp. 2475–2480. (In Russ.).
4. Baronin E. A., Dobrynin A. V., Smirnov P. V. Sorbcija cinka iz nikel'nyh rastvorov [Sorption of zinc from nickel solutions]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehniceskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences], 2024, vol. 15, No 1, pp. 50–54. (In Russ.).
5. Avfukova L. S., Belova T. P. Sorbcionnoe izvlečenie ionov cvetnyh metallov iz mnogokomponentnyh rastvorov kationitom Ku-2-8 i ego zarubezhnymi analogami [Sorption extraction of non-ferrous metal ions from multicomponent solutions with Ku-2-8 cationite and its foreign analogues]. *Uspehi sovremennogo estestvoznanija* [The successes of modern natural science], 2021, No 6, pp. 42–48. (In Russ.).
6. Koliehova A., Trokhymenko H., Magas N. Extraction of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. *Ecology and environmental technology*, 2019, No 5/3 (49), pp. 22–27.
7. Kejmirov M. A. Očistka promyvnyh vod gal'vaniceskih proizvodstv ot ionov tjaželyh metallov ionoobmennym sposobom [Purification of flushing waters of electroplating plants from heavy metal ions by ion exchange method]. *Vestnik tehnologičeskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2020, vol. 23, No 12, pp. 76–79. (In Russ.).
8. Natareev S. V., Larina A. I., Rjabikov A. A., Syrbu S. A. Nestacionarnye processy ionoobmennoj sorbcii cinka v apparate s plotnym dvizhushhimsja sloem ionita [Unsteady processes of zinc ion exchange sorption in an apparatus with a dense moving ionite layer]. *Izvestija Vysshih učebnyh zavedenij. Serija himija i himičeskaja tehnologija* [News of Higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology Series], 2025, vol. 86, No 1, pp. 101–108. (In Russ.).
9. Severova N. S., Kostyleva E. V. Sorbcionnoe izvlečenie ionov cinka iz vodnyh rastvorov [Sorption extraction of zinc ions from aqueous solutions]. *Uspehi v himii i himičeskoj tehnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2022, vol. 36, No 13 (262), pp. 22–24. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией;

О. А. Тимощик — инженер-исследователь;

А. В. Шевцов — главный специалист.

Information about the authors

N. S. Areshina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Head of Laboratory;

O. A. Timoshchik — Research Engineer;

A. V. Shevtsov — Main Specialist.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Научная статья
УДК 661.183.3:546.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028

ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ И ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Татьяна Дмитриевна Батуева¹, Марина Николаевна Горбунова²,
Светлана Александровна Заболотных³, Виктория Олеговна Гоголишвили⁴**

^{1–4}Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

¹tdbatueva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

²mngorb@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

³zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

⁴viktorija.gogolishvili@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Аннотация

В работе изучены сорбционные свойства сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов и трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний тетрафторбората с акрилонитрилом и сшитых бисакриламидом сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акрилонитрилом в отношении легких и тяжелых редкоземельных металлов. На основе этих полифункциональных полимеров получены импрегнаты и ТВЭКсы. Сорбционная емкость сополимеров была значительно увеличена путем их пропитки хелатирующими органическими лигандами — гидразидами неокислот Versatic.

Ключевые слова:

N,N-диаллил-N'-ацилгидразины, диаллиламинофосфониевые соли, акрилонитрил, радикальная сополимеризация, сорбция, легкие и тяжелые редкоземельные металлы

Благодарности:

работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (24-23-00072).

Для цитирования:

Импрегнированные и твердофазные полимерные экстрагенты для сорбции редкоземельных металлов / Т. Д. Батуева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028.

Original article

IMPREGNATED AND SOLID-PHASE POLYMER EXTRACTIVE AGENTS FOR THE SORPTION OF RARE EARTH METALS

Tatyana D. Batueva¹, Marina N. Gorbunova², Svetlana A. Zabolotnykh³, Victoria O. Gogolishvili⁴

^{1–4}Institute of Technical Chemistry, Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

¹tdbatueva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

²mngorb@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

³zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

⁴viktorija.gogolishvili@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Abstract

The paper studies the sorption properties of copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines and tris(diethylamino)diallylaminophosphonium tetrafluoroborate with acrylonitrile and bisacrylamide cross-linked copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines with acrylonitrile with respect to light and heavy rare earth metals. Based on the obtained polyfunctional polymers, impregnates and TVEXs were obtained. The sorption capacity of metals was significantly increased by impregnating the copolymers with chelating organic ligands: hydrazides of neoacid Versatic.

Keywords:

N,N-diallyl-N'-acylhydrazines, diallylaminophosphonium salts, acrylonitrile, radical copolymerization, sorption, light and heavy rare earth metals

Acknowledgments:

Analytical, spectroscopic, and biological studies were carried out using the equipment of the Core Facilities Center "Research of materials and matter" at the PFRC UB RAS.

Funding:

The work was supported by the Russian Science Foundation (24-23-00072).

For citation:

Impregnated and solid-phase polymer extractive agents for the sorption of rare earth metals / T. D. Batueva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028.

Введение

Решение актуальных проблем добычи редкоземельных металлов (РЗМ) тесно связано с разработкой и совершенствованием методов извлечения, концентрирования и разделения, основанных на экстракции и сорбции. Во многих случаях для концентрирования РЗМ и их разделения предпочтительны сорбционные методы. Это обусловлено высокой эффективностью и селективностью извлечения. Развитие сорбционных методов концентрирования и разделения базируется на разработке новых селективных сорбентов, полученных с использованием современных материалов и различных методов синтеза. В работах последних лет прослеживаются тенденции к использованию новых матриц и лигандов, совершенствованию методик синтеза и использования сорбционных материалов. Большое внимание уделяется разработке различных типов твердофазных экстрагентов [1–4]. Импрегнированные твердофазные экстрагенты перспективны для концентрирования и разделения РЗМ [5; 6].

Особый интерес представляют твердофазные экстрагенты, полученные путем пропитки твердых носителей различными лигандами, содержащими аминные, ацетамидные или карбоксигруппы, а также макроциклическими соединениями [7–11].

Основными характеристиками сорбционных материалов, используемых для концентрирования микроэлементов, являются их кинетические свойства, селективность в присутствии макрокомпонентов и степень удерживания реагента на твердой фазе в процессе концентрирования. Кинетические характеристики и устойчивость твердофазных экстрагентов во многом определяются природой и пористостью твердых носителей. Селективность извлечения лантаноидов имеет большое значение как при определении малых концентраций в природных водах, так и при извлечении из многокомпонентных технологических растворов. Наибольшую селективность обеспечивают твердофазные экстрагенты, полученные методом пропитки лигандами, способными образовывать устойчивые комплексы с извлекаемыми металлами.

Сорбция и разделение РЗМ могут быть улучшены путем применения пропитанных растворителем полимеров хелатирующим органическим экстрагентом — гидразидом (ГД1519) или N',N'-диметилгидразидом (ДМГД1519) неокислот фракции C10-C19. ГД1519 или ДМГД1519 способны не только увеличивать сорбционную емкость дорогих полимеров, но и повышать производительность традиционной жидкостной экстракции органическими растворителями.

Результаты

В работе были использованы полученные методом радикальной полимеризации сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН), N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акрилонитрилом (ДАБЕГ-АН), трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний тетрафторбората с акрилонитрилом (ДААФ-BF₄-АН) [12; 13].

Сшитые бисакриламидом сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН-БАА) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акрилонитрилом (ДАБЕГ-АН-БАА) были получены методом радикальной сополимеризации N,N-ацил-N'-гидразина и акрилонитрила с сшивающим агентом бисакриламидом (10 мол. %) в массе при 80 °С в присутствии радикального инициатора динитрила бисизомасляной кислоты (ДАК).

Импрегнаты и ТВЭКсы получали следующими методами.

1. Сорбционные материалы, полученные импрегнированием полимерных матриц на основе диаллилацетилгидразинов и фосфониевых солей гидразидов (ГД1519 или ДМГД1519): а) реакцию проводили перемешиванием смеси спиртовых растворов ГД1519 или ДМГД1519 и раствора полимера при комнатной температуре; б) реакцию проводили кипячением смеси спиртовых растворов ГД1519 или ДМГД1519 и полимера на магнитной мешалке с обратным холодильником,

соотношение сополимер : ГД = 1:1; 2:1; 1:1,5; в) проводили спекание гидразидов с полимерами в муфеле при температуре 120–150 °С; г) реакцию также проводили методом механохимической модификации — перегитанием в ступке сополимера и гидразидов в мольных соотношениях от 5:1 до 2,5:1.

Время реакций варьировалось от 30 мин до 24 ч.

2. Физико-химический метод, состоящий в пересаживании полимера на поверхности капсулируемого вещества (ГД1519 или ДМГД1519) путем замены растворителя. В экспериментах были использованы анионный ПАВ (стеарат натрия) и катионный ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ)). Выявлена принципиальная возможность регулирования времени установления равновесной концентрации ГД в жидкой фазе и степени их перевода в раствор ДМСО путем варьирования условий твердофазной модификации и природы полимера. Модифицированные композиции, обеспечивающие наибольшую степень перевода гидразидов в раствор, образуются при мольном соотношении полимер : гидразид 4:1, интенсивности механического воздействия 10 мин.

3. Введение экстрагента в полимерную матрицу в процессе полимеризации.

Исследовалось влияние pH на сорбцию легких и тяжелых РЗМ (La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III)) на подготовленных образцах. Сорбция РЗМ на полученных сорбентах проводилась при комнатной температуре (22±1 °С) при pH 0–10. Результаты инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) подтверждают эффективность пропитки и образование комплексов РЗМ на поверхности подготовленных образцов после сорбции РЗМ из водного раствора.

Равновесие и максимальная сорбция достигаются через 20 мин при pH 5–6. Установлено, что импрегнаты и ТВЭКСы проявляли сорбционную емкость выше, чем исходные сорбенты, из-за образования стабильного комплекса на поверхности образца. Оптимальный диапазон pH составляет 5–10. Таким образом, система сополимер — органический лиганд является эффективным сорбентом для удаления РЗМ из промышленных сточных вод с использованием небольшого количества органического лиганда.

Сшитые бисакриламидом сополимеры ДАНПГ-АН-БАА и ДАБЕГ-АН-БАА имеют макропористую структуру, что делает их пригодными для пропитки органическими лигандами. В качестве органических лигандов для пропитки были синтезированы ГД1519 и ДМГД1519 по методике, описанной ранее [14]. Поры полимеров пропитывали ГД1519 (или ДМГД1519) в этаноле. Степень заполнения пор — 25 %. Образцы полученного ТВЭКСа промывали дистиллированной водой для удаления слабо пропитанных органических лигандов и высушивали при 80 °С в течение 4 ч. С ДАНПГ-АН + БАА сорбция идет примерно так же, как и с ДАБЕГ-АН-БАА. С ДАНПГ-АН-БАА-ГД (импрегнат — кипячение 2–4 ч) сорбция идет в два раза меньше по всем металлам по сравнению с ДАБЕГ-АН-БАА-ГД (СТАВ). По сравнению с исходными сополимерами ДАНПГ-АН или ДАБЕГ-АН (рис. 1) максимум сорбции для ДАБЕГ-АН-БАА-ГД сдвигается в область нейтральных pH (рис. 2).

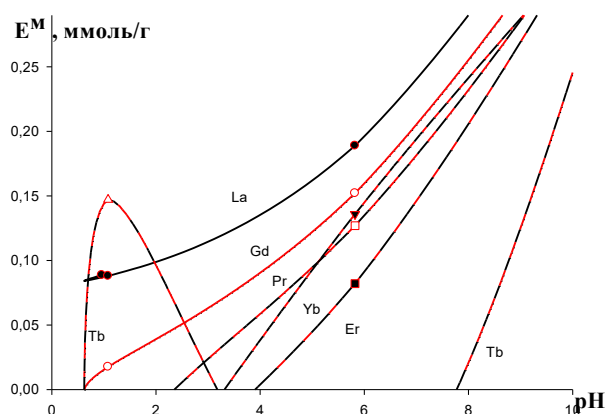


Рис. 1. Зависимости статической сорбционной емкости извлечения ионов La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III) сополимером ДАБЕГ-АН

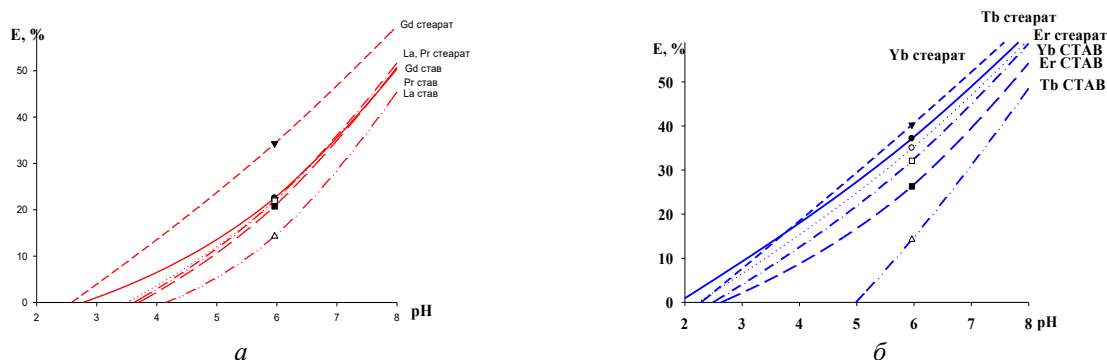


Рис. 2. Сорбция легких (а) и тяжелых (б) РЗМ ДАБЕГ-АН-БАА-ГД со стеаратом натрия и СТАВ

Рассчитаны коэффициенты распределения D и коэффициенты разделения β для слабокислых сред (pH 5–6).

Результаты, полученные при изучении совместной адсорбции ионов La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III) на исследуемых сополимерах, показывают, что удовлетворительное разделение может быть достигнуто в нейтральных средах; возможно разделение некоторых пар РЗМ, имеющих $\beta > 2$. Для сорбента ДАБЕГ-АН-БАА-ГД, полученного переосаждением полимера на поверхности капсулируемого вещества (ГД1519) путем замены растворителя с инициатором СТАВ, возможно отделение Yb(III) от Tb(III) и Er(III) от Tb(III) при pH от 0 до 5. Коэффициенты разделения (β) для пары Yb/Tb — 69,19, а для Er/Tb — 51,22.

Выводы

Впервые продемонстрированы возможности создания твердофазных композиций на основе сополимеров ДАНПГ-АН, ДАБЕГ-АН, ДААФ-BF₄-АН и гидразидов на основе кислот Versatic фракции 1519, обладающих комплексом комбинированного действия, направленного на одновременное увеличение сорбционной емкости (в 2 раза) и повышение коэффициента распределения β (Yb/Tb — 69,19, для Er/Tb — 51,22). Система сшитого полимера (или сополимеров ДАНПГ-АН, или ДАБЕГ-АН, или ДААФ-BF₄-АН) и органического лиганда является эффективным сорбентом для простого, недорогого и безопасного удаления РЗМ из загрязненной воды с использованием небольшого количества органического лиганда.

Список источников

1. Camel V. Solid Phase Extraction of Trace Elements // Spectrochim. Acta, Part B. 2003. Vol. 58, № 7. P. 1177–1233.
2. Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Захарченко Е. А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности // Радиохимия. 2011. Т. 53. С. 35–43. <https://doi.org/10.1134/S106636221101005X>.
3. Spivakov B. Y., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. Solidphase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis // Anal. Sci. 2006. Vol. 22, № 4. P. 503–519.
4. Türker A. R. New sorbents for solid-phase extraction for metal " enrichment // Clean. 2007. Vol. 35, № 6. P. 548–557.
5. Ansari, S. A., Bhattacharyya, A., Raut, D. R., Mohapatra, P. K., Manchanda, V. K. Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, № 3. P. 149–153.
6. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction // Minerals Engineering. 2017. V. 112. P. 103–113.
7. Трошкина И. Д., Вацура Ф. Я., Жукова О. А., Пьяе Пью Аунг, Тарганов И. Е., Балановский Н. В. Импрегнаты и твэкс в технологии редких элементов // Успехи в химии и химической технологии. 2019. № 1. С. 66–67. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/impregnaty-i-tveksy-v-tehnologii-redkih-elementov>.
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press. 2008. P. 261–301.

9. Pestov S. M., Smirnova K. A., Obruchnikova Y. A., Troshkina I. D., Kovalenko A. E. Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins // *International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR)*. ISSN 0976-2612. Online ISSN 2278–599X. V. 8, N 4. 2017. P. 1067–1074. <http://www.bipublication.com>.
10. Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium // *Separ. and Purificat. Technol.* 2010. V. 71, N 2. P. 186–191.
11. Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D. K., Varshney L., Singh H. Dysprosium sorption by polymeric composite bead: Robust parametric optimization using Taguchi method // *J. of Chromatography A*. 2015. V. 1384. P. 37–43.
12. Batueva T. D., Gorbunova M. N., Zabolotnykh S. A., Gogolishvili V. O. Physicochemical properties of N,N-allyl-N'-acylhydrazine copolymers with acrylonitrile // *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*. 2024. V. 73, № 7. P. 2034–2039.
13. Batueva T., Gorbunova M. New promising phosphorous-containing sorbents for rare-earth metals // *Separation science and technology*. 2025. Vol. 60, № 13. P. 1694–1707. <https://doi.org/10.1080/01496395.2025.2526514>.
14. Батуева Т. Д., Радусhev А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., Катаев А. В. Гидразиды и N',N'-диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: физико-химические свойства // *Химическая Технология*. 2014. Т. 11. С. 657–663.

References

1. Camel V. Solid Phase Extraction of Trace Elements. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, Vol. 58, No. 7, pp. 1177–1233.
2. Mokhodoeva O. B., Myasoedova G. V., Zakharchenko E. A. Everdofaznye ehkstragenty dlya koncentrirovaniya i razdeleniya radionuklidov. Novye vozmozhnosti [Solid-phase extractants for concentration and separation of radionuclides. New possibilities]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2011, No. 53, pp. 35–43. <https://doi.org/10.1134/S106636221101005X>. (In Russ.).
3. Spivakov B. Y., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. Solidphase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis. *Anal. Sci.*, 2006, Vol. 22, No. 4, pp. 503–519.
4. Türker A. R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean*, 2007, Vol. 35, No. 6, pp. 548–557.
5. Ansari S. A., Bhattacharyya A., Raut D. R., Mohapatra P. K., Manchanda V. K. Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes. *Radiochim. Acta*, 2009, Vol. 97, No. 3, pp. 149–153.
6. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction. *Minerals Engineering*, 2017, Vol. 112, pp. 103–113.
7. Troshkina I. D., Vatsura F. Ya., Zhukova O. A., Pyae Pyo Aung, Targanov I. E., Balanovsky N. V. Impregnaty i tvehsy v tekhnologii redkih ehlementov [Impregnates and Twexes in Rare Element Technology]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Engineering], 2019, No. 1, pp. 66–67. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/impregnaty-i-tveksy-v-tehnologii-redkih-elementov>. (In Russ.).
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes. *Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials*. Boca Raton, CRC Press., 2008, pp. 261–301.
9. Pestov S. M., Smirnova K. A., Obruchnikova Y. A., Troshkina I. D., Kovalenko A. E. Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR)*. ISSN 0976-2612. Online ISSN 2278–599X, 2017, V. 8, No. 4, pp. 1067–1074. <http://www.bipublication.com>.
10. Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium. *Separ. and Purificat. Technol.*, 2010, Vol. 71, No 2, pp. 186–191.
11. Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D. K., Varshney L., Singh H. Dysprosium sorption by polymeric composite bead: Robust parametric optimization using Taguchi method. *J. of Chromatography A.*, 2015, Vol. 1384, pp. 37–43.
12. Batueva T. D., Gorbunova M. N., Zabolotnykh S. A., Gogolishvili V. O. Physicochemical properties of N,N-allyl-N'-acylhydrazine copolymers with acrylonitrile. *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2024, Vol. 73, No 7, pp. 2034–2039.
13. Batueva T., Gorbunova M. New promising phosphorous-containing sorbents for rare-earth metals. *Separation science and technology*, 2025, Vol. 60, No. 13, pp. 1694–1707. <https://doi.org/10.1080/01496395.2025.2526514>.
14. Batueva T. D., Radushev A. V., Shavkunov S. P., Gorbunov A. A., Kataev A. V. Gidrazidy i N,N'-диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: fiziko himicheskie svojstva [Hydrazides and N',N'-dimethylhydrazides of tert-carboxylic acids Versatic: physicochemical properties]. *Himicheskaya Tekhnologiya* [Chemical Technology], 2014, Vol. 11, pp. 657–663. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. Д. Батуева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. Н. Горбунова — доктор химических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Заболотных — кандидат химических наук, научный сотрудник;
В. О. Гоголишвили — младший научный сотрудник.

Information about the authors

T. D. Batueva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. N. Gorbunova — DSc (Chemistry), Senior Researcher;
S. A. Zabolotnykh — PhD (Chemistry), Researcher;
V. O. Gogolishvili — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 14.05.2025; одобрена после рецензирования 04.06.2025; принята к публикации 18.06.2025.
The article was submitted 14.05.2025; approved after reviewing 04.06.2025; accepted for publication 18.06.2025.

Научная статья
УДК 622.343,4:661.882
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.029

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕХНИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

**Лидия Георгиевна Герасимова¹, Екатерина Сергеевна Щукина²,
Анатолий Григорьевич Артеменков³, Анатолий Иванович Николаев⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

²e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>

⁴a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>

Аннотация

Перовскитовый концентрат (ПК) содержит такие ценные компоненты, как титан, ниобий, тантал, редкоземельные элементы (около 55 % по оксидам). Нежелательной примесью в ПК являются радиоактивные компоненты (РАК), которые являются одним из основных препятствий в продвижении технологии к промышленному внедрению. Как показывают многочисленные исследования эффективно отделить РАК можно при взаимодействии ПК с азотной кислотой. В жидкую фазу вместе с торием переходят оксиды редкоземельных элементов, кальций, а титан, ниобий и тантал образуют твердую фазу. Азотнокислотную обработку, на наш взгляд, целесообразно проводить в автоклаве, условия которого обеспечивают формирование титано-редкометалльного кристаллического осадка, содержащего преимущественно рутил, являющегося прекурсором, который эффективно используется в хлоридной технологии титанового и титано-редкометалльного сырья с получением металлического титана и редкометаллических соединений.

Ключевые слова:

перовскитовый концентрат, редкоземельные элементы, радиоактивные элементы, азотнокислотное разложение, диоксид титана

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0056.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0056.

Для цитирования:

Пилотные испытания технологии азотнокислотной переработки перовскитового концентрата с получением технического диоксида титана / Л. Г. Герасимова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16. № 1. С. 160–166. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.029.

Original article

PILOT TESTS OF THE TECHNOLOGY OF NITRIC ACID PROCESSING OF PEROVSKITE CONCENTRATE TO PRODUCE TECHNICAL TITANIUM DIOXIDE

Lidia G. Gerasimova¹, Ekaterina S. Shchukina², Anatoly G. Artemenkov³, Anatoly I. Nikolaev⁴

^{1–4}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

²e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>

⁴a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>

Abstract

Perovskite concentrate (PC) contains such valuable components as titanium, niobium, tantalum, and rare earth elements (about 55 % by oxides). An undesirable impurity in PC is radioactive components (RAC) which are one of the main obstacles in advancing the technology to industrial implementation. As numerous studies show, RAC can be effectively separated by the interaction of PC with nitric acid. Oxides of rare earth elements, calcium, and titanium, niobium, and tantalum form the solid phase together with thorium. In our opinion, nitric acid treatment should be carried out in an autoclave. Its conditions ensure the formation of a crystalline precipitate of titanium,

a rare metal. This precipitate primarily contains rutile. Rutile is a precursor and is effectively used in chloride technology for titanium and titanium-rare metal raw materials to produce metallic titanium and rare metal compounds.

Keywords:

perovskite concentrate, rare earth elements, radioactive elements, nitric acid decomposition, titanium dioxide

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2025-0056.

Funding:

The state assignment on the topic of research No. FMEZ-2025-0056.

For citation:

Pilot tests of the technology of nitric acid processing of perovskite concentrate to produce technical titanium dioxide / L. G. Gerasimova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 160–166. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.029.

Введение

Перовскитовый концентрат относится к нетрадиционному титано-редкометалльному сырью, который уже на протяжении нескольких десятков лет находится под пристальным вниманием исследователей и практиков. Теоретический химический состав минерала перовскит CaTiO_3 представлен оксидами титана и кальция, мас. %: TiO_2 — 58,9, CaO — 41,0. Чистые разновидности минерала встречаются редко. Для перовскита характерен в сильной степени изоморфизм, и его состав изменчив в различных массивах Кольского полуострова [1; 2].

В 1930-ые гг. в южной части Кольского полуострова было открыто месторождение перовскит-титаномagnetитовых руд, которое расположено в 1,5 км от железнодорожной станции Африканда на берегу оз. Имандра. В настоящее время по северной границе Африкандского массива проходят железная дорога и высоковольтные ЛЭП. Энергоснабжение осуществляется от ГЭС «Нива-2» и Кольской АЭС. На базе месторождения в 1950-х гг. был построен рабочий поселок на 2 тыс. жителей и обогатительная фабрика (ныне бездействующая). Поселок соединен автодорогой с г. Полярные Зори, рядом с которым проходит автомагистраль Мурманск — Санкт-Петербург.

Интерес инвесторов к месторождению обусловлен современными потребностями отечественной промышленности в стратегических металлах и продуктах на их основе, которые смогут быть получены при его переработке.

Методика экспериментов

Объектом исследования служил перовскитовый концентрат, выделенный из руды Африкандского месторождения следующего основного состава, мас. %: TiO_2 — 48,75, CaO — 37,3, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — 2,65, P_2O_5 — 3,1, Nb_2O_5 — 0,92, Ta_2O_5 — 0,11, ThO_2 — 0,07, а также примеси Al, Mg, Si.

Методика экспериментов заключалась в следующем. В автоклав заливается расчетное количество воды, включается мешалка (число оборотов — 55 об/мин) и постепенно добавляется концентрированная азотная кислота из расчета достижения ее концентрации 45 % HNO_3 . Далее включается обогрев реактора и в азотнокислотный раствор постепенно загружается ПК в количестве 5 кг. Конечное соотношение массы ПК к объему введенной кислоты составляет $T:V_{\text{ж}} = 1:3,5-4$. Общий объем суспензии в автоклаве — 17–19 л. Максимальная температура процесса — 160–170 °С, давление — 9–11 атм. Продолжительность выдержки реакционной массы при указанной температуре течение 5–6 ч. По истечении заданного времени суспензию в реакторе охлаждали, пропуская холодную воду через змеевик, который находится внутри реактора, после чего проводили фильтрацию ее на нутч-филт্রে через слой фильтроткани. После образования на фильтре плотного слоя осадка сливали фильтрат, а далее подавали расчетное количество воды ($T:V_{\text{воды}} = 1:0,5$, где T — исходный вес ПК) и осадок отмывали от азотнокислотного маточника. После анализа жидких фаз фильтрат и промывку (ПВ) смешивали — раствор для дальнейшей переработки в комплексной схеме ПК. Из промытого осадка гидроциклонированием (ГЦ) отделяли минеральную темноцветную фракцию (тяжелая фракция). Суспензию тонкой фракции фильтровали на нутч-филт্রে, отделяли осадок, который подвергали термообработке в проволочной печи типа СНОЛ примерно при температуре 800 °С с получением конечного продукта.

Результаты и обсуждение

Было проведено три эксперимента по разложению ПК при повышенном давлении и температуре (оп. 1–3, табл. 1), а также один (оп. 4) при температуре 112–114 °С и соответственно при невысоком давлении — 2 атм (имитация атмосферных условий).

Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Условия экспериментов (44–45 % HNO₃)

№	ПК, кг	T:V _ж	T, °С, нач.	T, °С опыта	Время нагрева	P, атм макс	Продолжительность опыта, ч
1	5	1:3.5	45	170	1ч 15м	11,8	5
2	5	1:3.5	25	160	1ч 25мин	11,7	6
3	5	1:4	40	160	1ч 20 мин	11,2	5
4	5	1:3.5	35	114	1 ч	2,5	24

Таблица 2

Результаты экспериментов

№	V _{ф-та} , л : TiO ₂ , г/л, HNO ₃ г/л	V _{пв} , л: TiO ₂ г/л, HNO ₃ г/л	V _{общ} , л	ос-1, после ПВ, кг	ос-2, после ГЦ, кг	T прок., °С	ос-к (прок.), кг
1	12,3 1,54; 400,2	9,8 1,0; 100,3	22,1	4,02	4,9	500	2,00
2	12,1 2,1; 318,4	9,8 1,5; 189,0	27,1	5,79	5,8	500	1,78
3	15,8 2,0; 296,9	13,1 1,4; 205,9	28,9	5,50	5,9	500	1,72
4	12,9 26,0; 320,0	10,5 3,8; 113,2	23,4	5,93	6,0	—	2,05

На рисунках 1, 2 приведены дифрактограммы сухих осадков после их промывки водой вначале на фильтре, а затем с помощью гидроциклона. Показано, что с помощью гидроциклона удастся удалить из осадков минеральную фазу и тем самым повысить содержание полезного продукта — диоксида титана.

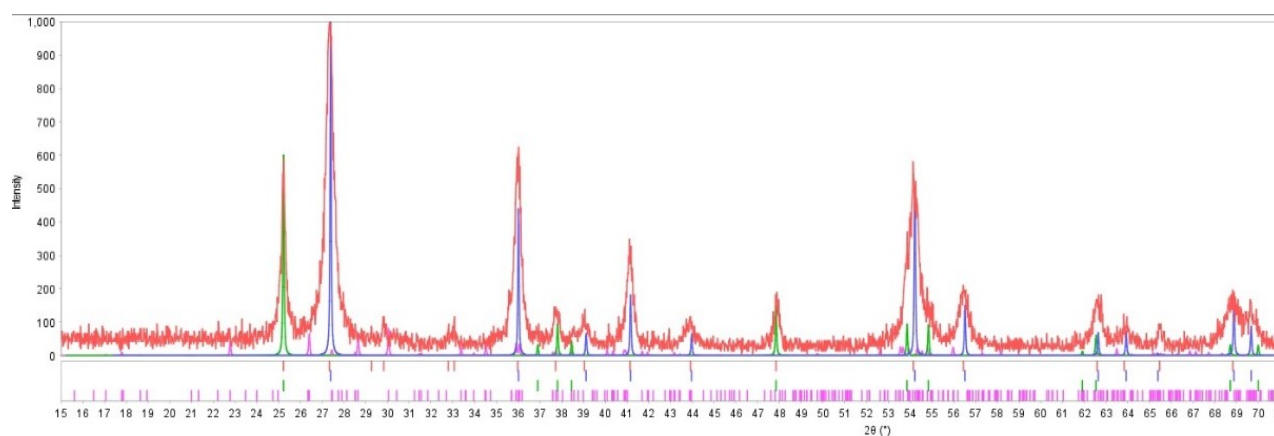


Рис. 1. Дифрактограмма сухого гидратированного осадка: рутил — 63 %; анатаз — 37 % (оп. 2, табл. 1) образец ОЛ

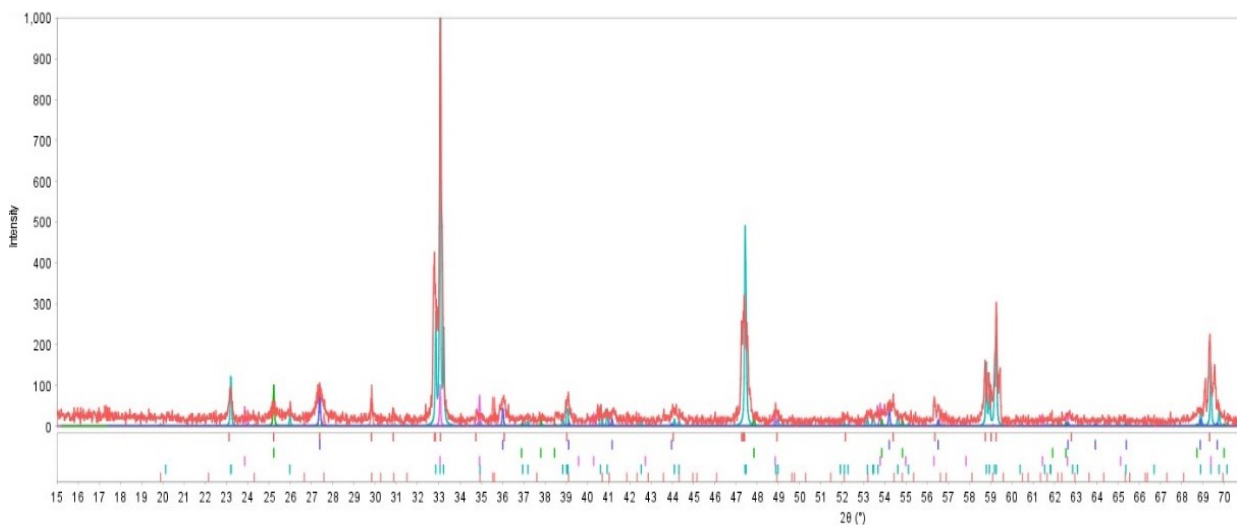


Рис. 2. Дифрактограмма сухого минеральный осадка после гидроциклона (оп. 2, табл. 1) образец ОТ:
рутил — 5 %; анатаз — 3 %; диопсид — 23 %; перовскит — 58 %.

В таблице 3 приведен химический состав фильтратов и промывки от промывки гидратированного осадка, выделенного при обработке ПК азотной кислотой в автоклаве.

Таблица 3

Химический состав азотнокислотных фильтратов и промывки

№	Жидкая фаза	Содержание компонентов, г/л							
		TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ΣTR ₂ O ₃	SiO ₂	HNO ₃
Автоклав									
1	V-1ф	0,06	65,9	4,70	<0,01	—	6,11	Следы	400
	V-2ПВ	Следы	12,5	0,96	<0,01	—	1,38	Следы	80
2	V-1ф	0,05	87,5	3,7	<0,01	—	8,51	Следы	332
	V-2ПВ	Следы	26,5	1,1	<0,01	—	2,93	Следы	157
Атмосферные условия									
4	V-1ф	0,17	79,0	2,07	<0,01	—	7,89	Следы	355
	V-2пПВ	Следы	24,6	0,70	<0,01	—	2,61	Следы	131

Содержание РЗЭ в фильтратах и промывке представлено в табл. 4.

Таблица 4

Содержание РЗЭ в азотнокислотных жидких фазах, г/л

№	Жидкая фаза	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	ΣTR ₂ O ₃	ThO ₂
1	V-1ф	2,92	1,67	1,24	0,28	6,11	0,12
	V-2ПВ	0,65	0,35	0,26	0,12	1,38	0,040
2	V-1ф	4,22	2,11	1,63	0,55	8,51	0,114
	V-2ПВ	0,26	1,33	1,00	0,34	2,93	0,035
4	V-1ф	3,88	2,0	1,50	0,51	7,89	0,15
	V-2ПВ	1,27	0,67	0,50	0,17	2,61	0,131

На рисунке 3 представлена разработанная схема азотнокислотной переработки перовскитового концентрата.

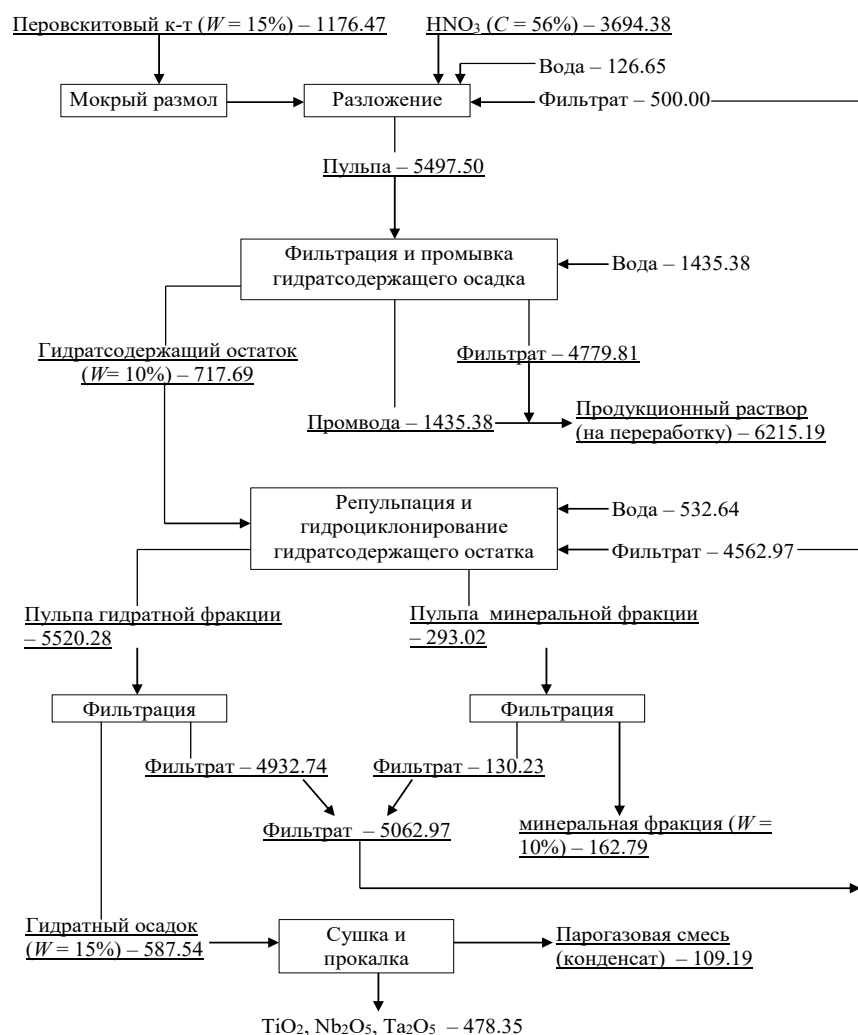


Рис. 3. Технологическая схема азотнокислотной переработки перовскитового концентрата в автоклаве с материальным потоком, кг (на 1000 кг сухого к-та, с оборотами фильтратов репульпации)

Химический состав твердых фаз (минеральных — ОТ и гидратированных — ОЛ), полученных в автоклаве и промытых с помощью гидроциклона, приведен в табл. 5.

Таблица 5

Компонентный состав прокаленных твердых фаз — автоклав (оп. 1 и 2) и твердых фаз, полученных при пониженной температуре (оп. 4)

№	Твердая фаза	Содержание компонентов, мас. %							
		TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ΣTR ₂ O ₃	SiO ₂	MgO, %
1	ОЛ	85,9	1,23	6,23	1,22	0,031	0,21	5,78	—
2	ОЛ	84,2	2,18	5,80	1,26	0,025	0,24	7,59	—
4	ОЛ	83,0	3,01	6,16	1,22	0,023	0,26	6,41	—
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ΣTR ₂ O ₃
1	ОТ	9,53	9,63	13,10	12,87	50,2	4,22	0,47	0,44
2	ОТ	8,50	7,17	14,60	12,43	43,1	4,00	0,34	0,37
4	ОТ	9,46	6,33	15,02	14,51	44,6	3,21	0,32	0,27

На рисунке 4 приведены фотографии вакуумного нутч-фильтра и сушильной печи, а также внешний вид получаемого продукта — технического диоксида титана.



Рис. 4. Технологическое сопровождение испытаний:

4-1 — фильтрация на нутч-фильтре суспензии после азотнокислотного разложения ПК;
4-2 — сушка промытого осадка гидроксидов; 4-3 — конечный продукт (технический диоксид титана)

При проведении испытаний переработано 20 кг перовскитового концентрата. Проведено 3 экспериментальных разложения ПК в автоклаве при повышенной температуре 160–170 °С (Р-9-11 атм) и 1 эксперимент при температуре 112–114 °С (Р-2атм).

При этом получено около 6 кг (эксперименты 1–3) прокаленного гидратного продукта (технический диоксид титана). Технологические и механические потери составляют примерно 20 % от исходного в ПК. Также получена партия гидратированного осадка в виде пасты (эксперимент 4) весом 5,5 кг с влажностью 70 %, включая потери при прокаливании (ППП при 800 °С), равные 12 %. Получено около 100 л азотнокислотного раствора, содержащего РЗЭ, который будет переработан с выделением железо-ториевого кека и концентрата РЗЭ.

С учетом полученных данных разработан Технологический регламент для проведения опытно-промышленных испытаний, что позволит уточнить технологические параметры основной стадии азотнокислотной технологии ПК с получением продукта в виде технического диоксида титана (синтетического рутила), который может быть переработан методом хлорирования с получением титана и редкометалльной продукции.

Список источников

1. Быховский Л. З., Ремизова Л. И. Возможности обеспечения российской промышленности титановым сырьем // Титан. 2021. № 1 (70). С. 4–14.
2. Соколов С. В., Нечелюстов Г. Н., Быстров И. Г. Перовскит из титаномagnetит-перовскитовой руды месторождения Африканда // Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов. Школа «Щелочной магматизм Земли». Тр. XXXIII Междунар. конф. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН). 2016. С. 116–118.

References

1. Bykhovsky L. Z., Remizova L. I. Vozmozhnosti obespecheniya rossiyskoy promyshlennosti titanovym syr'yem [Opportunities to provide the Russian industry with titanium raw materials]. *Titan* [Titanium], 2021, no. 1 (70), pp. 4–14. (In Russ.).
2. Sokolov S. V., Nchelyustov G. N., Bystrov I. G. Perovskit iz titanomagnetit-perovskitovoy rudy mestorozhdeniya Afrikanda [Perovskite from titanomagnetite-perovskite ore of the Afrikanda deposit]. *Alkaline magmatism of the Earth and related deposits of strategic metals. School "Alkaline Magmatism of the Earth". Papers of the XXXIII International Conference. V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Federation. V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOCHI RAS)*, 2016, pp. 116–118. (In Russ.).

Информация об авторах

Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Артеменков — кандидат технических наук, технолог;
А. И. Николаев — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

L. G. Gerasimova — DSc (Engineering), Principal Researcher;
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher;
A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), Technologist;
A. I. Nikolaev — DSc (Engineering), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 27.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 01.07.2025.
The article was submitted 27.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 01.07.2025.

Научная статья
УДК 546.65+541.45+621.793+541.16
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030

ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

**Маргарита Витальевна Белобелецкая¹, Надежда Ивановна Стеблевская²,
Михаил Азарьевич Медков³**

^{1, 2, 3}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*rita@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3705-0848>*

²*stblevskaya@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-443X>*

³*medkov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Аннотация

Комбинированием методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза на титане сформированы люминесцирующие композиционные покрытия. Приведены данные по морфологии и составу многокомпонентных композитов. Обсуждена зависимость фазового состава и люминесцентных характеристик комбинированных покрытий от количества циклов нанесения экстракта и температуры отжига. Получены композиты, проявляющие люминесценцию как в широкой области ($\lambda = 450\text{--}720$ нм), так и только в красной области ($\lambda_{\text{max}} \sim 620$ нм) спектра.

Ключевые слова:

европий (III; II), тантал, покрытия, люминесценция, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

Благодарности:

авторы выражают благодарность Т. П. Яровой и **П. М. Недозорову** за формирование ПЭО покрытий и исследование морфологии композитов.

Финансирование:

работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0001.

Для цитирования:

Белобелецкая М. В., Стеблевская Н. И., Медков М. А. Покрытия на титановой подложке, полученные с использованием экстракционно-пиролитического метода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 167–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030.

Original article

COATINGS ON A TITANIUM SUBSTRATE OBTAINED USING THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD

Margarita V. Belobeletskaia¹, Nadezhda I. Steblevskaya¹, Mikhail A. Medkov³

^{1, 2, 3}*Institute of Chemistry, Far East Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*rita@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3705-0848>*

²*stblevskaya@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-443X>*

³*medkov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Abstract

Luminescent composite coatings were formed on titanium by combining plasma-electrolytic oxidation and extraction-pyrolytic synthesis methods. Data on the morphology and composition of multicomponent composites are presented. The dependence of the phase composition and luminescent characteristics of the combined coatings on the number of extract application cycles and annealing temperature is discussed. Composites exhibiting luminescence both in a wide range ($\lambda = 450\text{--}720$ nm) and only in the red region ($\lambda_{\text{max}} \sim 620$ nm) of the spectrum were obtained.

Keywords:

europium (III; II), tantalum, coatings, luminescence, plasma-electrolytic oxidation, pyrolysis of extracts

Acknowledgments:

The authors would like to thank T. P. Yarovaya and **P. M. Nedozorov** for forming the PEO coatings and studying the morphology of the composites.

Funding:

The work was carried out within the framework of financing the state task of the Federal State Budgetary Educational Institution of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, the topic FWFN-2022-0001.

For citation:

Belobeletskaya M. V., Steblevskaya N. I., Medkov M. A. Coatings on a titanium substrate obtained using the extraction-pyrolytic method // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 167–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030.

Введение

Выбор метода синтеза тонкопленочного покрытия зачастую является определяющим в получении конкретного функционального материала [1–3]. Благодаря своей исключительной коррозионной стойкости, высокой механической прочности и биосовместимости титановые сплавы находят широкое применение в качестве ортопедических или стоматологических имплантатов в медицине, в катализе и в других областях [1–2]. Нанесение модифицирующих слоев определенного состава приводит к улучшению или расширению полезных свойств покрытий. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет контролировать формирование плотных и высокоадгезивных керамических покрытий на поверхности титановых сплавов, однако в последнее время было показано, что совместное применение ПЭО- и ЭП-методов открывает новые возможности для успешного формирования многослойных композитов «металл/ПЭО-покрытие/ЭП-слой» или «металл/ ЭП-слой/ПЭО-покрытие» с внешней частью нужного химического состава и тем самым с модифицированными функциональными свойствами: магнитными, люминесцентными и биомедицинскими [4–5].

Целью данной работы являлось формирование на титановой подложке люминесцирующих покрытий из неорганических соединений европия и тантала, исследование их строения и свойств.

Результаты

В данной работе предполагалось, применяя ЭП-метод, получить композиты, содержащие политанталаты европия, поэтому использовали насыщенные экстракты как европия (экстрагировался бензольным раствором АА в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН) в соотношении Eu:ФЕН:АА = 1:2:10), так и тантала (экстрагент — бензольный раствор 0,04 моль/л триалкилбензиламмонийсульфата). Для получения покрытий насыщенные экстракты металлов предварительно смешивали в пропорции Eu:Ta = 1:7.

Использовали два вида ПЭО-покрытий, сформированных на титановой основе в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока 0,05 А/см² в водном электролите, содержащем 17,4 г/л Zr(SO₄)₂·4H₂O, а также в электролите 2PBW (50г/л Na₃PO₄ · 12H₂O + 26г/л Na₂B₄O₇ · 10H₂O + 4г/л Na₂WO₄ · 2H₂O).

Обычно поверхности, обработанные методом ПЭО, имеют грубую текстуру и характеризуются микропорами, напоминающими горы или вулканы (рис. 1, а). После нанесения экстракта и отжига при 600 °С на поверхности базовых ПЭО-покрытий на титане образуется дополнительный слой. На рис. 1, для примера, приведена морфология поверхности сформированной 2PBW-электролитом.

Образовавшийся после однократного нанесения экстракта слой не равномерно сплошной, а состоит из отдельных сплошных участков, разделяющих их впадин и округлых пор (рис. 1, б). После трехкратного нанесения пасты экстракта на базовую подложку (титановая подложка после ПЭО-процесса) и отжига при 600 °С морфология поверхности меняется: площадь участков со сплошным слоем модифицирующего покрытия увеличивается, а количество пор сокращается (рис. 1, в). После трехкратного нанесения модифицирующего слоя и отжига при 900 °С образуется более ровное сплошное покрытие (рис. 1, г).

Фазовый состав покрытий после однократного и трехкратного нанесения экстрактов, как видно из данных рентгенографического исследования (рис. 2), отличается друг от друга.

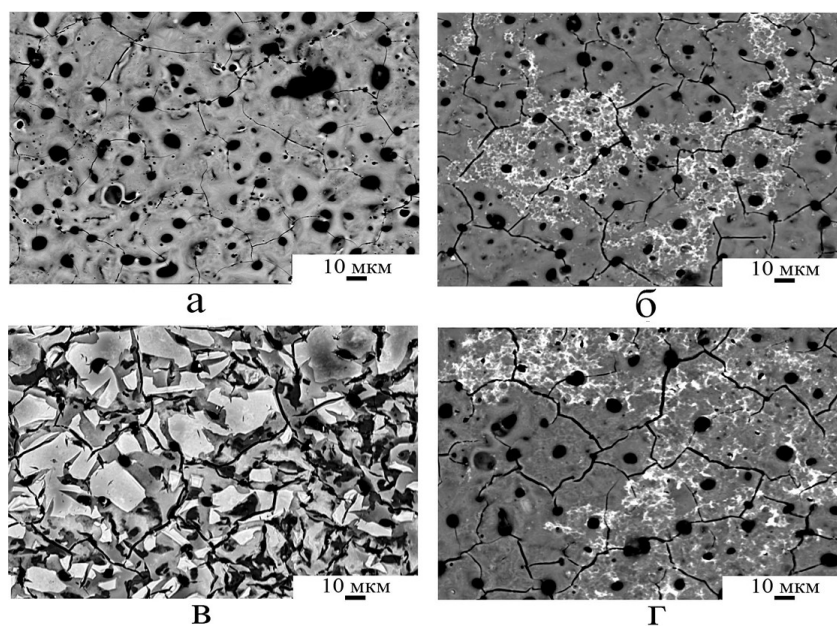


Рис. 1. ЭСМ-фотографии базового ПЭО-покрытия (а), после однократного (б) и трехкратного (в, г) нанесения экстракта и отжига при температуре 600 °С (в) и 900 °С (г) в течение одного часа

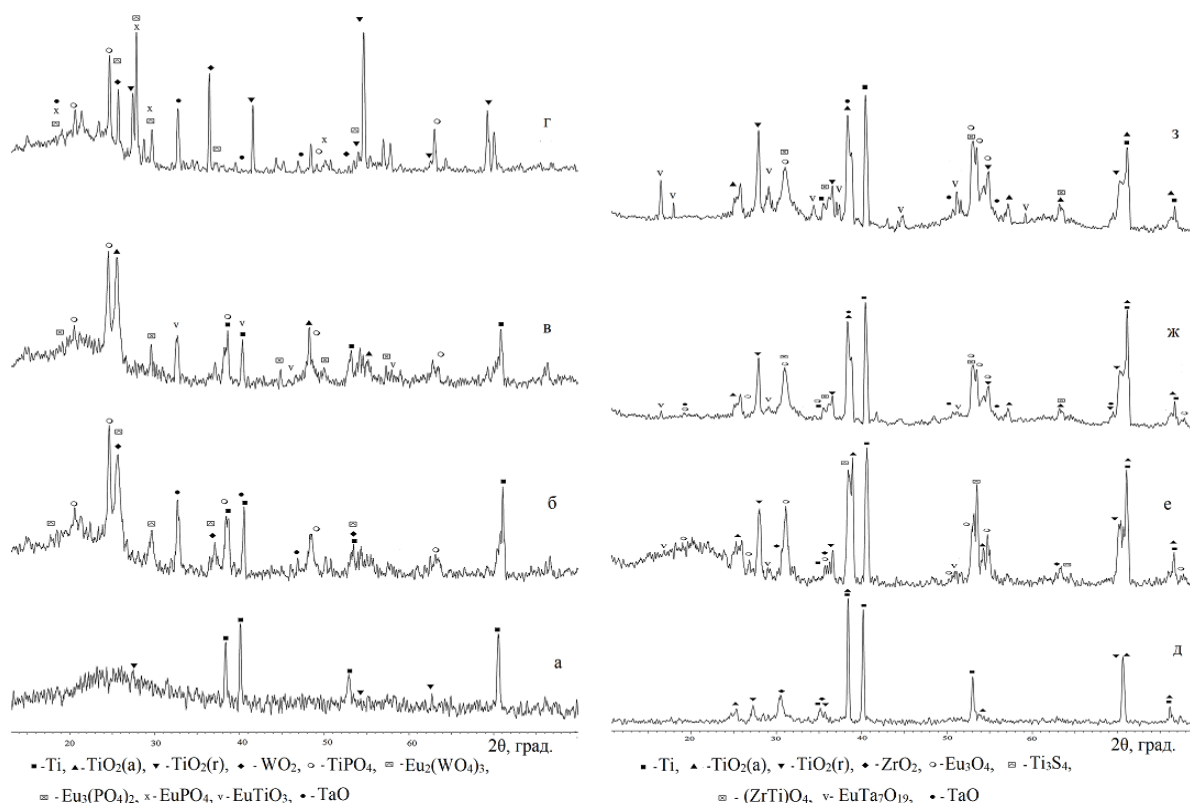


Рис. 2. Дифрактограммы базовых ПЭО-покрытий (а, д) и модифицированных ЭП-методом базовых ПЭО-покрытий (б, в, г, е, ж, з): однократное (б, е) и трехкратное (в, ж) нанесение экстракта и отжиг при 600 °С; трехкратное нанесение экстракта и отжиг при 900 °С (г, з). Кривые а–г относятся к покрытию, сформированному в 2PBW-электролите, кривые д–з — к покрытию, сформированному в электролите $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

В ПЭО-покрытии, сформированном в 2PBW-электролите, после однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение одного часа при 600 °С вместо фазы TiO_2 в рутильной модификации появляются фазы оксидов тантала и вольфрама TaO и WO_2 , а также фазы фосфата титана TiPO_4 и вольфрамата европия $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис. 2). Указанные фазы образуются в результате взаимодействия в процессе отжига из элементов, вошедших в состав покрытия титановой подложки во время ПЭО из 2PBW-электролита (таблица), и элементов, входящих в состав пасты экстракта. Известно, ион Eu^{3+} в таких соединениях, как бораты, фосфаты и алюминаты [6], может быть восстановлен до иона Eu^{2+} на воздухе при высокой температуре. Образование соединений Eu^{2+} в составе модифицирующих слоев обусловлено, по-видимому, восстановлением европия Eu^{3+} , поскольку в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов пасты прекурсора самопроизвольно создается восстановительная атмосфера.

После трехкратного чередования процедур нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия по данным рентгенофазового анализа появляется фаза анатаза TiO_2 , а также фазы фосфатов титана TiPO_4 и европия $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ и фаза EuTiO_3 (см. рис. 2).

Для покрытий на титане с оксидами циркония после однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение одного часа при 600 °С в покрытии присутствуют фазы ZrO_2 и TiO_2 , а также фаза оксида европия Eu_3O_4 ($\text{EuO} \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$) и сульфида титана Ti_3S_4 . Европий (III) частично восстановился, по-видимому, при отжиге органической составляющей пасты-экстракта, как показано выше. Образование фазы сульфида титана Ti_3S_4 происходит, скорее всего, также во время отжига при температуре 600 °С в присутствии органической пасты-прекурсора в результате взаимодействия титана с серой, появившейся в базовом ПЭО-покрытии после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки в электролите — водном растворе сульфата циркония. После трехкратного нанесения экстракта и отжига как при 600 °С, так и при 900 °С, в составе комбинированного покрытия по данным рентгенофазового анализа (рис. 2) содержатся фазы оксида титана, ZrTiO_4 и фазы оксидов тантала Ta_2O и европия Eu_3O_4 и политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (см. рис. 2).

Люминесцентные характеристики полученных образцов модифицированных покрытий оценивали по спектрам возбуждения люминесценции (рис. 3, а, в) и люминесценции (рис. 3, б, г) при соответствующих длинах волн.

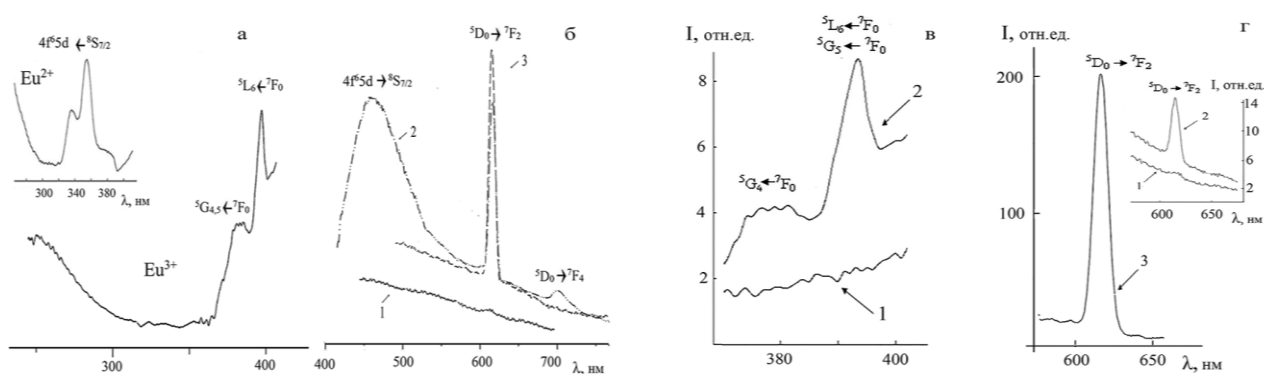


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600 °С $\lambda_{\text{em}} = 480$ нм и 900 °С $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (а) и люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм (1) и $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (2) (б) покрытия, сформированного в 2PBW-электролите (кривая 1 — базовая подложка после ПЭО). Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (в) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (г); для покрытия с оксидом циркония: 1 — базовая подложка после ПЭО; 2, 3 — базовая подложка после ПЭО с модифицирующим покрытием (2 — при температуре отжига 600 °С; 3 — при температуре отжига 900 °С)

Образцы с модифицированным ЭП-методом покрытием на подложке, сформированной в 2PBW-электролите, проявляют люминесценцию, характерную для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 3) в синей и красной области соответственно [7; 8]. При этом пиролиз органической пасты экстракта при температуре 600 °С в течение одного часа приводит к образованию соединений европия (II),

а при температуре 900 °С — соединений европия (III). Оптимальными условиями получения интенсивно люминесцирующих покрытий являются: трехкратное нанесение пасты экстракта и время пиролиза — один час.

В спектрах люминесценции, полученных при разных температурах отжига покрытий из сложнооксидных соединений европия и тантала на подложке $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ (рис. 3, з), регистрируется характерная для иона Eu^{3+} полоса свечения с максимумом ~ 618 нм, соответствующая электродипольному $^5D_0-^7F_2$ -переходу [7; 8].

Выводы

Совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования при трехкратном нанесении пасты экстракта и различных температурах отжига, получены интенсивно люминесцирующие покрытия. Содержащиеся в покрытии люминесцирующие неорганические соединениями европия образовались в результате взаимодействия элементов титановой подложки после обработки методом ПЭО и европия после нанесения пасты экстракта европия и отжига. Полученные данные подтверждают, что сочетание методов ПЭО и ЭП эффективно для получения комбинированных слоев разнообразного функционального назначения.

Список источников

1. Cardoso G. C., Grandini C. R., Rau J. V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 31. P. 311–328.
2. Vakili N., Asefnejad A. Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating // *Biomed. Eng.-Biomed. Tech.* 2020. V. 65. P. 621–630.
3. Hu Y., Wang H., Wang D., Li B., Liang C. High-performance bioceramic coatings of 3D printed titanium alloys via FS-auxiliary micro-arc oxidation manufacturing // *J. Manuf. Process.* 2024. V. 119. P. 337–347.
4. Rudnev V. S., Steblevskaya N. I., Kilin K. N., Medkov M. A., Tkachenko I. A., Belobeletskaya M. V., Adigamova M. V., Lukiyanichuk I. V., Nedozorov P. M. $EuFeO_3/TiO_2/Ti$ composites: formation, composition, magnetic and luminescent properties // *Solid State Phenomena.* 2016. V. 245. P. 178–181.
5. Стеблевская Н. И., Медков М. А., Белобелецкая М. В. Использование экстракционно-пиролитического метода для получения оксидных функциональных пленок и покрытий // *Химическая технология.* 2021. Т. 22. С. 375–384.
6. Wu H., Fei G. T., Ma H. L., Hu Z. M., Gao X. D., Wei Y. S., Zhang J., Zhang L. D. Eu^{2+} -Activated Green-Emitting Phosphor Obtained from Eu^{3+} Ions doping Zeolite-3A in Air Surroundings and Its Efficient Green Light-Emitting Diodes // *Nanoscale Research Letters.* 2019. V. 14. P. 298–305.
7. Wang Z., Ma G., Xie C., Bu X., Mi R., Chen J., Liu Y. Dual-driven ratiometric luminescence behaviour of Eu^{2+} and Eu^{3+} in a single host of $SrAl_2O_4$ prepared in ambient atmosphere // *Journal of Alloys and Compounds.* 2023. V. 941. P. 168912.
8. Ahmed Z., Carvalho, R. d. S., dos Santos A. M., Gambassi F., Bandini E., Marvelli L., Maini L., Barbieri A., Cremona M. Highly Luminescent Europium(III) Complexes in Solution and PMMA-Doped Films for Bright Red Electroluminescent Devices // *Molecules.* 2023. V. 28. 4371.

References

1. Cardoso G. C., Grandini C. R., Rau J. V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants. *J. Mater. Res. Technol.*, 2024, vol. 31, pp. 311–328.
2. Vakili N., Asefnejad A. Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating. *Biomed. Eng.-Biomed. Tech.* 2020, vol. 65, pp. 621–630.
3. Hu Y., Wang H., Wang D., Li B., Liang C. High-performance bioceramic coatings of 3D printed titanium alloys via FS-auxiliary micro-arc oxidation manufacturing. *J. Manuf. Process.*, 2024, vol. 119, pp. 337–347.
4. Rudnev V. S., Steblevskaya N. I., Kilin K. N., Medkov M. A., Tkachenko I. A., Belobeletskaya M. V., Adigamova M. V., Lukiyanichuk I. V., Nedozorov P. M. $EuFeO_3/TiO_2/Ti$ composites: formation, composition, magnetic and luminescent properties. *Solid State Phenomena.* 2016. vol. 245. pp. 178–181.
5. Steblevskaya N. I., Medkov M. A., Belobeletskaya M. V. The Use of the Extraction–Pyrolytic Method for the Production of Oxide Functional Films and Coatings. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2022, vol. 56, pp. 934–941.

6. Wu H., Fei G. T., Ma H. L., Hu Z. M., Gao X. D., Wei Y. S., Zhang J., Zhang L. D. Eu^{2+} -Activated Green-Emitting Phosphor Obtained from Eu^{3+} Ions doping Zeolite-3A in Air Surroundings and Its Efficient Green Light-Emitting Diodes. *Nanoscale Research Letters*, 2019, vol. 14. pp. 298–305.
7. Wang Z., Ma G., Xie C., Bu X., Mi R., Chen J., Liu Y. Dual-driven ratiometric luminescence behaviour of Eu^{2+} and Eu^{3+} in a single host of SrAl_2O_4 prepared in ambient atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 941, pp. 168912.
8. Ahmed Z., Carvalho R. d. S., dos Santos A. M., Gambassi F., Bandini E., Marvelli L., Maini L., Barbieri A., Cremona M. Highly Luminescent Europium(III) Complexes in Solution and PMMA-Doped Films for Bright Red Electroluminescent Devices. *Molecules*, 2023, vol. 28, 4371.

Информация об авторах

М. В. Белобелецкая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. И. Стеблевская — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. А. Медков — доктор химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

M. V. Belobeletskaia — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

N. I. Steblevskaya — DSc (Chemistry), Leading Researcher;

M. A. Medkov — DSc (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 21.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 21.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Научная статья
УДК 666.192
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031

НЕПРОЗРАЧНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО, СИНТЕЗИРОВАННОЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ИЗ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Артем Юрьевич Колобов¹, Галина Александровна Сычева²

¹Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна» (АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия

^{1, 2}Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова», Санкт-Петербург, Россия

¹art.kolobov@yandex.ru

Аннотация

Выполнено комплексное физико-химическое исследование кварцевого песка Раменского месторождения, полученного на его основе непрозрачного кварцевого стекла и изделий из кварцевой керамики с использованием инструментальных (рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, высокотемпературной дилатометрии, оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете, синхронного термоанализа), физических (определение плотности и пористости, зернового состава) и химических методов анализа.

Ключевые слова:

фазовый состав, непрозрачное кварцевое стекло, кварцевый песок, кристобалит, дифрактограмма, термический коэффициент линейного расширения, пористость, плазменный реактор

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова» 1024030700034-2-1.4.3.

Для цитирования:

Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Непрозрачное кварцевое стекло, синтезированное методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, для производства огнеупорной кварцевой керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031.

Original article

OPAQUE QUARTZ GLASS SYNTHESIZED BY PLASMA MELTING FROM THE SAND OF THE RAMENSKOYE DEPOSIT FOR THE PRODUCTION OF REFRACTORY QUARTZ CERAMICS

Artem Yu. Kolobov¹, Galina A. Sycheva²

¹Non-public Joint Stock Company "Orders of the Red Banner of Labor and Friendship of Peoples PervouralskyDinas Plant named after EfimMoiseevichGrishpun" (JSC "DINUR"), Pervouralsk, Russia

^{1, 2}Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, Russia

¹art.kolobov@yandex.ru

Abstract

Acomprehensive physico-chemical study of quartz sand from the Ramenskoye deposit, opaque quartz glass and quartz ceramic products obtained on its basis, using instrumental (X-ray phase and X-ray fluorescence analysis, high-temperature dilatometry, optical microscopy in transmitted and reflected light, synchronous thermal analysis), physical (determination of density and porosity, grain composition) and chemical methods of analysis.

Keywords:

phase composition, opaque quartz glass, quartz sand, cristobalite, diffractogram, thermal coefficient of linear expansion, porosity, plasma reactor

Funding:

The research was carried out with the support of the federal budget on the subject of the state assignment of the Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry 1024030700034-2-1.4.3.

For citation:

Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Opaque quartz glass synthesized by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit for the production of refractory quartz ceramics // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.031.

Введение

Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна» (АО «ДИНУР») является сегодня единственным и крупнейшим в России производителем непрозрачного кварцевого стекла (НКС) в промышленных масштабах. На основании выполненного комплексного физико-химического исследования кварцевого песка Раменского месторождения [1–3], полученного на его основе НКС [1–4], изделий из кварцевой керамики [5–7] и различных композитных материалов с использованием НКС [8; 9] инструментальными (рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, высокотемпературная дилатометрия, оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, синхронный термоанализ), физическими (определение плотности и пористости, зернового состава) и химическими методами анализа предложен общий научно-обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачных кварцевых стекол, нашедших применение в промышленности [3]. Метод испытания на устойчивость к кристаллизации прозрачного и оптического кварцевого стекла описан в действующем ГОСТ 22290-2021, однако подобного единого документа для непрозрачного кварцевого стекла до сих пор нет. В тоже время основным и ключевым требованием при создании стекол, в том числе новых перспективных составов, является обеспечение условий, исключающих их кристаллизацию, исследование склонности к кристаллизации является неотъемлемой частью создания любого нового стекла. Таким образом, целью настоящего исследования является изучение свойств и оценка качества непрозрачного кварцевого стекла, полученного методом плазменного плавления на плазмотронах АО «ДИНУР», из песка Раменского месторождения комплексом методов.

Результаты

Плавку кварцевого стекла на АО «ДИНУР» ведут в плазменных реакторах типа ПР-450 [4]. Обогащенный кварцевый песок Раменского месторождения подается в специальных загрузочных емкостях на верхнюю площадку плазмотронов. Затем он засыпается в бункер через барабанный питатель. Кварцевый песок поступает в плавильную камеру, состоящую из нескольких секций. Камера имеет необходимую конусность, чтобы наплавленный слиток мог свободно выходить. Перед входом в камеру располагаются два графитовых электрода, находящиеся под углом $\alpha 36^\circ$ друг к другу. Нижние концы электродов располагаются на расстоянии $l = 40\text{--}50$ мм друг от друга. Здесь генерируется электрическая дуга, на которую подается кварцевый песок и происходит его расплавление. Производительность реактора зависит от качества песка: содержания примесей и фракционного состава сырья. Использование более «замельченного» кварцевого песка сказывается на процессе плавки: мелкий песок разлетается на края плазмотрона, не расплавляясь, образуя небольшие «стенки», которые потом опадают в расплавленный слиток. Рабочий ток дуги должен быть не более 1 100 А при напряжении около 380 В. По мере наплавления блока из непрозрачного кварцевого стекла он вытягивается из камеры с помощью специального механизма для вытягивания, а затем транспортируется на специальную площадку. Там его тщательно очищают от поверхностной кварцевой корки, состоящей из нерасплавившегося кварцевого песка, а также из попавших из электродов частичек графита. Средняя скорость наплавления составляет 2 см в минуту и может варьироваться в пределах 1 см стекла за 20–40 секунд в зависимости от качества песка и скорости загрузки сырья.

На рисунках 1–3 приведены фотографии этапа выработки стекла и слитков кварцевого стекла, полученных в результате плавления кварцевого песка. Как видно из рис. 3, наплавленный блок представляет собой массивный стержень длиной около 3 м и 450 мм в диаметре, средняя масса которого составляет 680 кг. В отличие от особо чистого кварцевого стекла, полученные слитки не являются прозрачным материалом. Непрозрачность обусловлена многократным преломлением луча, попадающего внутрь материала, на границах зерен и многочисленных мельчайших пор, а также попавших из электродов частичек графита [10]. На подложке (вертикальный поршень с площадкой) из плазмотрона вытягивается блок кварцевого стекла, который затем складывается на накопительной

площадке в зоне охлаждения. После охлаждения он очищается от внешней оболочки слитка, загрязнений, включений графитовых электродов (рис. 4, 5). Очищенные слитки измельчаются в дробилках и сортируются по фракциям на (0–5) мм и свыше 5 мм. Фракция более 5 мм возвращается на дополнительное дробление, а фракция (0–5) мм на виброситах рассеивается на более мелкие фракции. Следующий этап — это подготовка литейного шликера кварцевого стекла, который идет на производство кварцевых огнеупорных изделий. Готовые изделия подвергают обжигу и сушке. На последней стадии происходит сборка готовых изделий.



Рис. 1. Механизм для вытягивания слитка кварцевого стекла с «затравкой»



Рис. 2. Этап выработки кварцевого стекла, фото плазмотрона снизу



Рис. 3. Готовые слитки кварцевого стекла



Рис. 4. Часть слитка кварцевого стекла



Рис. 5. Куски кварцевого стекла



Рис. 6. Образцы кварцевого стекла для измерения термического коэффициента линейного расширения

Сформулированный и предложенный нами подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла, нашедшего применение в промышленности, заключается в выборе

таких смоделированных условий и режимов термообработки образцов непрозрачного кварцевого стекла, которые были бы максимально приближены и отвечали последующему применению и эксплуатации изделий на его основе в промышленных тепловых агрегатах:

1. Изотермические обжиги в течение 1, 2 и 5 ч и циклические тепловые нагрузки от 1 до 10 циклов «разогрева-охлаждения» при разных скоростях нагрева: 2,5; 5 и 10 °С/мин. Впервые для кварцевого стекла, полученного из песка Раменского месторождения, найдены зависимости изменения линейных размеров и значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР), смоделированы процессы службы («разогрева-охлаждения») с изотермической выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С, для десяти циклов нагрева-охлаждения с различной скоростью разогрева 2,5; 5 и 10 °С/мин. Образцы для измерения ТКЛР и изменения линейных размеров готовили из монолитного куска кварцевого стекла, они представляли собой параллелепипед с основанием 5 × 5 мм и высотой 25 мм (рис. 6).

2. Контроль количества образовавшегося кристобалита по п. 1 методом РФА (рентгенофазовый анализ). Изучена кинетика кристаллизации НКС в изотермических, динамических и термических условиях. Для оценки скорости кристобалитизации можно использовать температурно-временной эквивалент (ТВЭ), равный произведению температуры (T , °С) на длительность термообработки (τ , ч): $ТВЭ = T \cdot \tau^n$, где n — показатель термоинертности стекла. Получены количественные характеристики по кинетике образования кристобалита в кварцевом стекле из песка Раменского месторождения. Максимальная скорость кристобалитизации при изотермическом тепловом воздействии при температуре 1 400 °С составляет 5 объемных % кристобалита в час. Наиболее интенсивное образование кристобалита происходит при температуре 1400 °С и скорости нагрева 2,5 °С/мин и составляет 23,0 и 35,5 объемных % соответственно. Показано, что от тепловой предыстории образцов кварцевого стекла зависят параметры элементарной ячейки кристобалита. С увеличением скорости нагрева в ряду 2,5–5,0–10,0 градусов в минуту наблюдается незначительное смещение максимумов дифракционных пиков в область меньших углов: для рефлекса 101 — 4,01–4,02–4,03 Å, а значения параметров ячейки составляют: a 4,96–4,98–5,00 Å и c 6,813–6,811–6,808 Å соответственно.

3. Контроль размеров частиц образовавшегося кристобалита по п. 1 методом оптической микроскопии. Установлено, что при увеличении температуры (от 1 200 до 1 400 °С) и длительности выдержки (1, 2, 5 ч и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает количество и размер частиц кристобалита от 3 до 72 мкм.

4. Определение пористости образцов в зависимости от количества образовавшегося кристобалита. Установлено, что при увеличении температуры (от 1 200 до 1 400 °С) и длительности выдержки (1, 2, 5 ч и 10 циклов «разогрева-охлаждения») возрастает общая и открытая пористость термообработанных образцов кварцевого стекла от 0,83 до 5,17 %.

Выводы

В результате выполненного комплексного физико-химического исследования кварцевого песка Раменского месторождения, полученного на его основе НКС и изделий из кварцевой керамики с использованием инструментальных (рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, высокотемпературной дилатометрии, оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете, синхронного термоанализа), физических (плотность и пористость, зерновой состав) и химических методов анализа предложен научно и практически обоснованный подход для оценки устойчивости к кристаллизации непрозрачных кварцевых стекол, нашедших применение в промышленности, заключающийся в выборе таких смоделированных условий и режимов термообработки образцов непрозрачного кварцевого стекла, которые были бы максимально приближены и отвечали последующему применению и эксплуатации изделий на его основе в промышленных тепловых агрегатах, а также предложена методика прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорной кварцевой керамики при службе в высокотемпературных тепловых агрегатах.

Список источников

1. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Кварцевое стекло, полученное на плазмотронах ОАО «Динур» из Раменского песка: особенности кристаллизации на полированной поверхности // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 12. С. 2355–2358.

2. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46, № 3. P. 249–255.
3. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Испытания на устойчивость к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла для получения огнеупорной кварцевой керамики // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*. 2024. Серия 1, № 4. С. 116–122.
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, № 3. P. 209–218.
5. Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева // *Новые огнеупоры*. 2016. № 1. С. 22–28.
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 2. P. 135–140.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 3. P. 252–257.
8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, № 1. P. 103–108.
9. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, № 6. P. 652–659.
10. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Кварцевая керамика // *Успехи химии*. 1967. Вып. 3. С. 511–542.

References

1. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Kvarcevoe steklo, poluchennoe na plazmotronah OAO “Dinur” iz Ramenskogo peska: osobennosti kristallizatsii na polirovannoy poverhnosti [Quartz glass obtained from Ramenskii sand on Dinur plasma torches: features of crystallization on polished surface]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2019, V. 61, no. 12, pp. 2355–2358. (In Russ.).
2. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit. *Glass Physics and Chemistry*, 2020, Vol. 46, №3, pp. 249–255.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Ispytaniya na ustojchivost' k kristallizatsii neprozrachnogo kvarcevoego stekla dlya polucheniya ogneupornoj kvarcevoj keramiki [Tests for resistance to crystallization of opaque quartz glass for the production of refractory quartz ceramics]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i idizajna* [Bulletin of the Saint Petersburg State University of Technology and Design], 2024, Series 1, No. 4, pp. 116–122. (In Russ.).
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, no. 3, pp. 209–218.
5. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Issledovaniya v oblasti polucheniya materialov na osnove VKVS pavlennogo kvarca. Chast' 8. Vliyanie shchelochnyh dobavok na spekanie i kristobalitzatsiyu keramiki v rezhime neizotermicheskogo nagreva [Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitzation in a nonisothermal heating regime]. *Novye ogneupory* [Refractories and Industrial Ceramics], 2016, no. 1, pp. 22–28. (In Russ.).
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 2, pp. 135–140.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials. *Refractorie sand Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 3, pp. 252–257.

8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017, Vol. 58, no. 1, pp. 103–108.
9. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass). *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, Vol. 58, no. 6, pp. 652–659.
10. Budnikov P. P., Pivinsky Yu. E. Kvarcevaya keramika [Quartz ceramics]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 1967, Vol. 3, pp. 511–542. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ДИНУР»;

Г. А. Сычева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Yu. Kolobov — PhD (Engineering), Head of the DINUR Laboratory;

G. A. Sycheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 23.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.

The article was submitted 23.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.

Научная статья
УДК 666.192
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.032

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НЕПРОЗРАЧНОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ИЗ ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Артем Юрьевич Колобов¹, Галина Александровна Сычева²

¹Непубличное акционерное общество «Ордене Трудового Красного Знамени и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна» (АО «ДИНУР»),
Первоуральск, Россия

^{1, 2}Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова»,
Санкт-Петербург, Россия

¹art.kolobov@yandex.ru

Аннотация

Одним из важнейших приборных методов для контроля качества непрозрачного кварцевого стекла, полученного методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, является рентгенофазовый метод. Дифрактограммы получены на настольном рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» и дифрактометре общего назначения ДРОН-7. Изучена кинетика кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла в изотермических и динамических термических условиях. Методом рентгенофазового анализа в исследуемых образцах фиксируется образование кристобалита, количество которого возрастает с увеличением температуры и длительности выдержки. Найдены количественные характеристики по кинетике образования кристобалита в непрозрачном кварцевом стекле.

Ключевые слова:

фазовый состав, непрозрачное кварцевое стекло, кварцевый песок, кристобалит, дифрактограмма

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ "Курчатовский институт" — Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова» 1024030700034-2-1.4.3.

Для цитирования:

Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Фазовый состав непрозрачного кварцевого стекла, синтезированного методом плазменного плавления из песка Раменского месторождения, в зависимости от условий термообработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.032.

Original article

PHASE COMPOSITION OF OPAQUE QUARTZ GLASS SYNTHESIZED BY PLASMA MELTING FROM THE SAND OF THE RAMENSKOYE DEPOSIT, DEPENDING ON THE CONDITIONS OF HEAT TREATMENT

Artem Yu. Kolobov¹, Galina A. Sycheva²

¹Non-public Joint Stock Company "Orders of the Red Banner of Labor and Friendship of Peoples Pervouralsky Dinas Plant named after Efim Moiseevich Grishpun" (JSC "DINUR"), Pervouralsk, Russia

^{1, 2}Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, St. Petersburg, Russia

¹art.kolobov@yandex.ru

Abstract

One of the most important instrumental methods for quality control of opaque quartz glass obtained by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit is the X-ray phase method. The diffractograms were obtained using a desktop X-ray diffractometer "Difrey-401" and a general-purpose diffractometer DRON-7. The kinetics of crystallization of opaque quartz glass under isothermal and dynamic thermal conditions has been studied. X-ray phase analysis detected the formation of cristobalite in the studied samples. Its amount increased with increasing temperature and holding time. Quantitative characteristics of the kinetics of cristobalite formation in opaque quartz glass have been obtained.

Keywords:

phase composition, opaque quartz glass, quartz sand, cristobalite, diffractogram

Financing:

The research was carried out with the support of the federal budget on the subject of the state assignment of the Branch of the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov of the Kurchatov Institute Research Center—I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry 1024030700034-2-1.4.3.

For citation:

Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Phase composition of opaque quartz glass synthesized by plasma melting from the sand of the Ramenskoye deposit, depending on the conditions of heat treatment // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.032.

Введение

Основным и ключевым требованием при создании стекол, в том числе новых перспективных составов, является обеспечение условий, исключающих их кристаллизацию. Таким образом, исследование склонности к кристаллизации является неотъемлемой частью создания любого нового стекла. Были проведены многочисленные исследования свойств непрозрачного кварцевого стекла (НКС) и изделий на его основе [1–8]. Экспериментально авторами работы установлено постоянство химического и фазового состава выплавленных слитков НКС от центра до периферии (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительный химический и фазовый состав образцов
кварцевого стекла с периферии и центра слитка

Пробы кварцевого стекла, очищенного от шубы	Fe ₂ O ₃ , %	TiO ₂ , %	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %	РФА
Образец 1, центр	0,01	0,01	0,01	0,18	99,4	Аморфная фаза
Образец 1, периферия	0,01	0,01	0,01	0,18	99,4	Аморфная фаза
Образец 2, центр	0,01	0,01	0,01	0,20	99,4	Аморфная фаза
Образец 2, периферия	0,01	0,01	0,01	0,21	99,4	Аморфная фаза

Результаты

Исходный раменский песок по фазовому составу состоит из низкотемпературной модификации кварца. Рентгенограммы полученного продукта плавки имеют характерную аморфную форму — широкая линия (гало) с угловой шириной 2 Θ около 20° (рис. 1). Для кварцевого стекла характерно наличие ближнего порядка, то есть закономерности в расположении только для соседних атомов или молекул (1–10 Å). А поскольку кварцевое стекло не имеет атомной решетки, то есть отсутствует периодичность в расположении атомов, то и нет четкой дифракционной картины и отдельных рентгеновских дифракционных отражений.

Линия кварца на рентгенограмме может свидетельствовать о «непроплавлении» исходного кварцевого песка, а появление кристобалита объясняется спецификой режима плавки (подробнее см. рис. 1). Образование «непроплава» — во многом субъективный и человеческий фактор, нивелировать который можно переходом на автоматизацию и дополнительный контроль за работой плавильщиков. При плавке разных фракций кварцевого песка — мелкой (менее 0,2 мм) и крупной (более 0,2 мм) — различия с помощью химического анализа, РФА и петрографии обнаружены не были. Отличие наблюдалось в процессе плавки (разные вольтамперные характеристики) и по внешнему виду готовых слитков кварцевого стекла после охлаждения (рис. 2).

Таким образом, разделение кварцевого песка на фракции нецелесообразно (дополнительные затраты, дополнительная регулировка на плазмотронах).

Рентгенограммы исследуемых образцов кварцевого стекла получены при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401»: угол для рентгеновской трубки 15°, угол для детектора 20°; напряжение на рентгеновской трубке 25 кВ, ток 5 мА; материал анода рентгеновской трубки Cr.

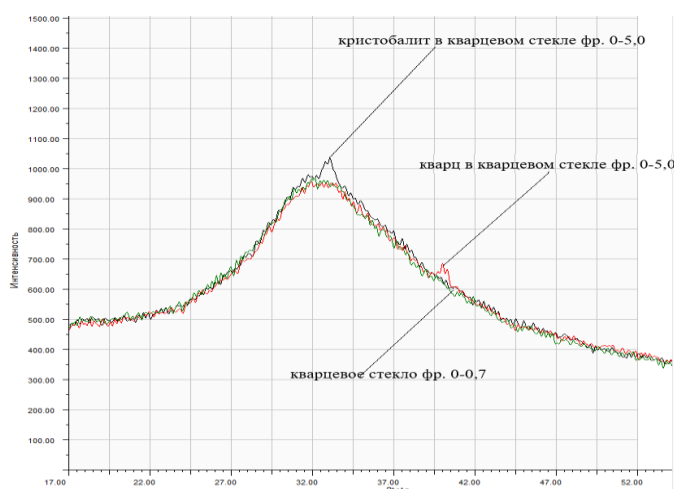


Рис. 1. Дифрактограмма образцов кварцевого стекла различных фракций



Рис. 2. Фото продукта плавки кварцевого песка Раменского месторождения разных фракций в виде слитка

Фазовый состав непрозрачного кварцевого стекла после изотермических выдержек в течение 1, 2 и 5 ч при 1 200, 1 300 и 1 400 °С. Предварительно образцы кварцевого стекла подверглись термической обработке при 1 200, 1 300 и 1 400 °С с выдержкой 1, 2 и 5 ч для каждой температуры (рис. 3, а–в).

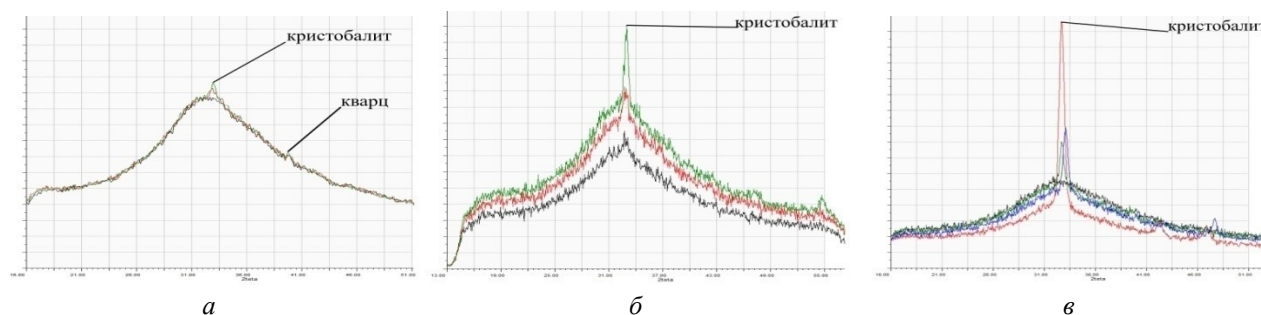


Рис. 3. Дифрактограммы образцов кварцевого стекла после его предварительной термообработки в течение 1 ч (нижняя кривая), 2 ч (средняя кривая) и 5 ч (верхняя кривая) при температуре: а — 1 200 °С; б — 1 300 °С; в — 1 400 °С

Содержание кварца (и/или кристобалита) в исследуемых пробах в единицах массовой доли рассчитывали по формуле:

$$W = W_{\text{эт}} \cdot J_{\text{пр}}/J_{\text{эт}},$$

где W — содержание фазы (массовая доля кварца и кристобалита) в исследуемой пробе, %; $W_{\text{эт}}$ — содержание фазы (массовая доля кварца и кристобалита) в опорном материале (эталоне), %; $J_{\text{пр}}$, $J_{\text{эт}}$ — интегральные интенсивности соответствующих рефлексов в исследуемой пробе и опорном материале (эталоне) соответственно, отн. ед. В табл. 2 приведены полученные результаты.

Таким образом, при температуре 1 200 °С содержание кристобалита в образцах кварцевого стекла составляет от 0,0 до 1,1 % после обжигов продолжительностью 1–2–5 ч. При 1 300 °С содержание кристобалита увеличивается от 1,0 до 5,0 % после обжигов в течение 1, 2 и 5 ч. При 1 400 °С содержание кристобалита в образцах кварцевого стекла составляет от 6,0 до 23,0 % после термической обработки в течение 1–2–5 ч. На рис. 4 представлены, рассчитанные из данных

рис. 3, а–в зависимости количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 ч при разных температурах обжига. Аналогичные зависимости количества кристобалита для температур 1 200, 1 300 и 1 400 °С были построены и для разной длительности обжига. Из рис. 4 видно, что наиболее интенсивное образование кристобалита происходит при температуре 1 400 °С.

Таблица 2

Количество кристобалита в зависимости от времени обжига образцов кварцевого стекла, %

Температура, °С	Время обжига		
	1 ч	2 ч	5 ч
1 200	0,0	0,7	1,1
1 300	1,0	2,0	5,0
1 400	6,0	8,0	23,0

Известно, что скорость кристаллизации зависит от температуры и содержания примесей. Для НКС заметная кристаллизация начинается уже при 1 200 °С, а у прозрачного кварцевого стекла (ПКС) — только при 1 300 °С. В тоже время скорость кристаллизации достигает максимума для НКС при 1 520 °С, а для ПКС — при 1 630 °С.

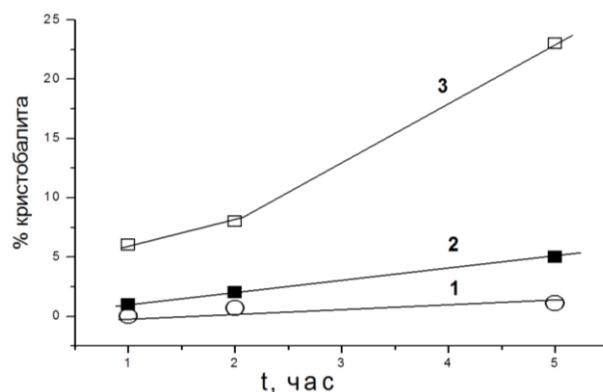


Рис. 4. Зависимости количества кристобалита, рассчитанные из данных рис. 3, а–в, от времени термообработки (1, 2 и 5 ч) и при различных температурах:
1 — 1 200 °С; 2 — 1 300 °С; 3 — 1 400 °С

Фазовый состав непрозрачного кварцевого стекла после циклических термических нагрузок (от 1 до 10 циклов «нагрев-охлаждение») с различными скоростями нагрева. Проведены эксперименты с различными скоростями нагрева образцов кварцевого стекла до 1 400 °С. После каждого цикла нагрева и охлаждения (в качестве примера для 1, 3 и 10) измерялось содержание кристобалита. При скорости нагрева 10 °С/мин содержание кристобалита составило 0; 3,9; 10 % после 1, 3 и 10 циклов соответственно. При скорости нагрева 5,0 °С/мин содержание кристобалита было 0; 6,1; 16,5 %, а при скорости нагрева 2,5 °С/мин — 0; 8,0; 35,5 % после 1, 3, 10 циклов соответственно (рис. 5, 6).

Выводы

В кварцевом стекле, синтезированном из кварцевого песка Раменского месторождения, были зафиксированы две основные кристаллические фазы — остаточный кварц и вновь образованный кристобалит. Содержание кварца в плотной корке на поверхности слитка («шубе») составляло от 10 до 12 %, а кристобалита не превышало 2,0 %. Минералогический состав большинства исследуемых образцов, очищенных от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым кварцевым стеклом; кварц и кристобалит с помощью РФА и микроскопии не были найдены.

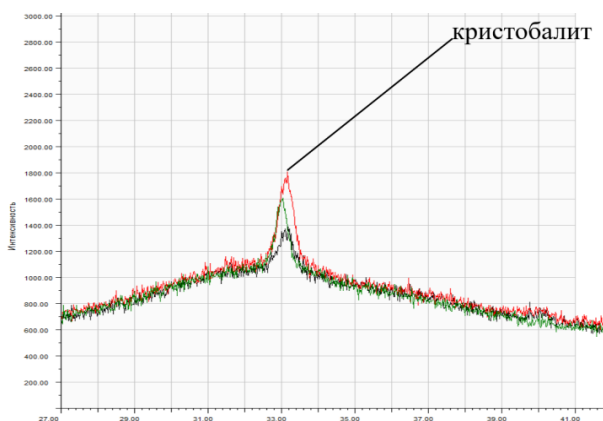


Рис. 5. Дифрактограммы образцов кварцевого стекла после третьего цикла «нагрев-охлаждение»: нагрев со скоростью 10 °С/мин (нижняя кривая); нагрев со скоростью 5 °С/мин (средняя кривая); нагрев со скоростью 2,5 °С/мин (верхняя кривая)

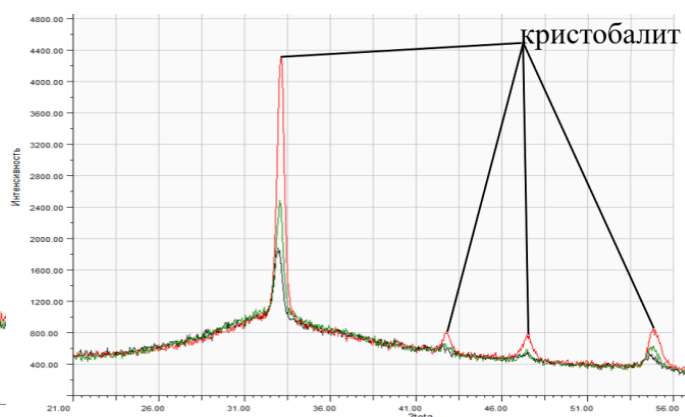


Рис. 6. Дифрактограммы образцов кварцевого стекла после десятого цикла «нагрев-охлаждение»: нагрев со скоростью 10 °С/мин (нижняя кривая); нагрев со скоростью 5 °С/мин (средняя кривая); нагрев со скоростью 2,5 °С/мин (верхняя кривая)

В образцах, где присутствие кристобалита было установлено методом РФА, петрографическое исследование подтвердило зарождение кристалликов на посторонних примесях и включениях. Максимальная скорость кристобалитизации при изотермическом тепловом воздействии при температуре 1 400 °С составляет 5 объемных % кристобалита в час. Наиболее интенсивное образование кристобалита происходит при температуре 1 400 °С и при скорости нагрева 2,5 °С/мин и составляет 23,0 и 35,5 объемных % соответственно.

Список источников

1. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46, № 3. P. 249–255.
2. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Испытания на устойчивость к кристаллизации непрозрачного кварцевого стекла для получения огнеупорной кварцевой керамики // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*. 2024. Серия 1, №4. С. 116–122.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, №3. P. 209–218.
4. Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Колобов А. Ю. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 8. Влияние щелочных добавок на спекание и кристобалитизацию керамики в режиме неизотермического нагрева // *Новые огнеупоры*. 2016. № 1. С. 22–28.
5. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 2. P. 135–140.
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016. Vol. 57, № 3. P. 252–257.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58, № 1. P. 103–108.
8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass) // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 58, № 6. P. 652–659.

References

1. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on OAO Dinur plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit. *Glass Physics and Chemistry*, 2020, Vol. 46, no. 3, pp. 249–255.
2. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Ispytaniya na ustojchivost' k kristallizacii neprozrachnogo kvarcevoogo stekla dlya polucheniya ogneupornoj kvarcevoj keramiki [Tests for resistance to crystallization of opaque quartz glass for the production of refractory quartz ceramics]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i idizajna* [Bulletin of the Saint Petersburg State University of Technology and Design], 2024, Series 1, No. 4, pp. 116–122. (In Russ.).
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Synthesis of Nontransparent Quartz Glass for the Production of Refractory Quartz Ceramics. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, no. 3, pp. 209–218.
4. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Issledovaniya v oblasti polucheniya materialov na osnove VKVS plavlennoogo kvarca. Chast' 8. Vliyanie shchelochnykh dobavok na spekanie i kristobalitzaciju keramiki v rezhime neizotermicheskogo nagreva [Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 8. Effect of alkali additions on ceramic sintering and cristobalitzation in a nonisothermal heating regime]. *Novye ogneupory* [Refractories and Industrial Ceramics], 2016, no. 1, pp. 22–28. (In Russ.).
5. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 9. Effect of alkali additions on cristobalitzation and thermal expansion after nonisothermal heating. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 2, pp. 135–140.
6. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2016, Vol. 57, no. 3, pp. 252–257.
7. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017, Vol. 58, no. 1, pp. 103–108.
8. Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Kolobov A. Yu. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high- alumina HCBS. Part 13. Effect of firing temperature on phase composition, structure, and some properties of materials based on composite composition HCBS (bauxite, electrocorundum, quartz glass). *Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, Vol. 58, no. 6, pp. 652–659.

Информация об авторах

А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ДИНУР»;

Г. А. Сычева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. Yu. Kolobov — PhD (Engineering), Head of the DINUR Laboratory;

G. A. Sycheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.

The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Научная статья
УДК 666.192
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ В ВОДНЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Алексей Михайлович Потапов¹, Александр Борисович Салюлев², Артем Юрьевич Колобов³

^{1, 2, 3}*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия*

³*Непубличное акционерное общество «Орден Трудового Красного Знамени
и Дружбы народов Первоуральский динасовый завод имени Ефима Моисеевича Гришпуна»
(АО «ДИНУР»), Первоуральск, Россия*

³*art.kolobov@yandex.ru*

Аннотация

В настоящей работе были исследованы электронные спектры поглощения (ЭСП) разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленных NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl и CsCl в диапазоне от температуры плавления до 1 000 °С. Проанализировано влияние температуры и катиона соли-растворителя на ЭСП YbCl_3 в расплавленных хлоридах.

Ключевые слова:

электронные спектры поглощения, оксид иттербия, трихлорид иттербия, расплавленные хлориды щелочных металлов

Для цитирования:

Потапов А. М., Салюлев А. Б., Колобов А. Ю. Спектроскопическое исследование ионов иттербия в водных и расплавленных электролитах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033.

Original article

SPECTROSCOPIC STUDY OF YTTERBIUM IONS IN AQUEOUS AND MOLTEN ELECTROLYTES

Alexei M. Potapov¹, Alexander B. Salyulev², Artem Yu. Kolobov³

^{1, 2, 3}*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russia*

¹*Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia*

³*Non-public Joint Stock Company "Orders of the Red Banner of Labor and Friendship of Peoples
Pervouralsky Dinas Plant named after Efim Moiseevich Grishpun" (JSC "DINUR"), Pervouralsk, Russia*

³*art.kolobov@yandex.ru*

Abstract

In this work, the electronic absorption spectra (EAS) of dilute YbCl_3 solutions in molten NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl , and CsCl were studied in the range from melting point to 1 000 °C. The effect of temperature and the solvent salt cation on the EAS of YbCl_3 in molten chlorides is analyzed.

Keywords:

electronic absorption spectra, ytterbium oxide, ytterbium trichloride, molten alkali metal chlorides

For citation:

Potapov A. M., Salyulev A. B., Kolobov A. Yu. Spectroscopic study of ytterbium ions in aqueous and molten electrolytes // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.033.

Введение

Электронные спектры поглощения растворов YbCl_3 в расплавленных хлоридах щелочных металлов к настоящему времени изучены недостаточно. В имеющихся единичных публикациях спектры снимались всегда в одном растворителе [1–4] и при одной температуре, которая никогда не превышала 450 °С [1–3]. Таким образом, из-за отсутствия какой-либо информации о влиянии

соли-растворителя и температуры на спектры невозможно сделать какие-либо выводы об их влиянии на состав и прочность комплексов, образованных ионами Yb^{3+} .

Результаты

В настоящей работе электронные спектры поглощения разбавленных (2–3 mol. %) растворов YbCl_3 были изучены в расплавах NaCl , NaCl-KCl (1:1), KCl , RbCl и CsCl . Спектры снимали в интервале температур от плавления соли до 1 000 °С. В данной статье приведен спектр поглощения YbCl_3 в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl . Остальные результаты будут представлены в последующих публикациях.

Хорошо известно, что хлориды редкоземельных металлов (РЗМ) отличаются очень высокой гигроскопичностью. Поэтому первостепенное внимание было уделено приготовлению безводного YbCl_3 и поддержанию инертной атмосферы во время экспериментов. В литературе описаны перспективные методы прямого хлорирования оксидов РЗМ в среде расплавленных солей с целью прямого получения разбавленных растворов трихлоридов РЗМ, пригодных для спектроскопических и электрохимических исследований [5–7]. Такие растворы получали хлорированием Yb_2O_3 марки «Итеб-0-1» хлором, насыщенным парами CCl_4 , с последующей дополнительной обработкой теми же хлорирующими агентами в расплаве соответствующего хлорида щелочного металла:

1. Первой стадией синтеза было хлорирование порошкообразного Yb_2O_3 (99,9 %) хлором, насыщенным парами CCl_4 , в течение 8–10 ч в горизонтальной печи при постепенном повышении температуры от 300 до 890 °С (до расплавления YbCl_3):



Изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1) положительно, поэтому здесь хлор играет роль газа-носителя. Его использовали, так как электролизом расплавленного PbCl_2 легко получить поток сухого и не содержащего кислород хлора [5; 8]. Таким образом, был исключен контакт с кислородом и парами воды на всех стадиях хлорирования. Кроме того, избыток хлора подавлял термическое разложение CCl_4 и предотвращал загрязнение конечного продукта углеродом.

2. Вторым этапом было приготовление эвтектических смесей YbCl_3 с хлоридами щелочных металлов. Эти расплавленные смеси снова обрабатывали теми же газами ($\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$) при температурах, на 30–50 °С превышающих температуру плавления соответствующей соли-растворителя. Хлорирующие газы удаляли из расплава барботированием чистого Ag . Полученные солевые смеси не содержали следов оксихлоридов и далее их использовали для приготовления еще более разбавленных растворов исследуемого YbCl_3 .

Для регистрации спектров использовали кварцевые ячейки с длиной поглощающего слоя 10 мм. Все манипуляции с солями, включая загрузку ячеек, проводили в сухом боксе в атмосфере азота. Ячейки вакуумировали при постепенном повышении температуры и заваривали под вакуумом, чтобы исключить любой контакт с атмосферой. Только такая процедура позволила получить устойчивые, воспроизводимые результаты. Спектры регистрировали с помощью однолучевого спектрофотометра СФ-26, специально переоборудованного для высокотемпературной съемки в диапазоне длин волн 300–1 200 нм: спектрофотометр был оснащен подвижной печью с двумя окнами. Передвигая печь, ячейку с расплавленным MCl (соль-растворитель без YbCl_3) и ячейку с $\text{MCl} + \text{YbCl}_3$ попеременно помещали в луч света.

В спектре поглощения наблюдаются довольно слабая, несимметричная полоса с максимумом около $10\,250 \text{ см}^{-1}$ и длинноволновой край другой, очень мощной полосы поглощения в диапазоне $(17\text{--}24) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ трехвалентного иттербия в составе комплексной группировки $\text{YbCl}_6^{3-} (\text{O}_h)$, как можно видеть на рис. 1. Полоса поглощения около $10\,250 \text{ см}^{-1}$ является классическим спин-запрещенным $f\text{--}f$ переходом $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ [9]. Его экстинкция составляет всего 12–14 $\text{дм}^2/\text{моль}$, что вполне характерно

для $f-f$ переходов. В соответствии с теорией групп под действием кристаллического поля возбужденный уровень $^2F_{5/2}$ расщепляется на 3 подуровня. Это приводит к искажению формы суммарной полосы поглощения, что мы и наблюдаем экспериментально.

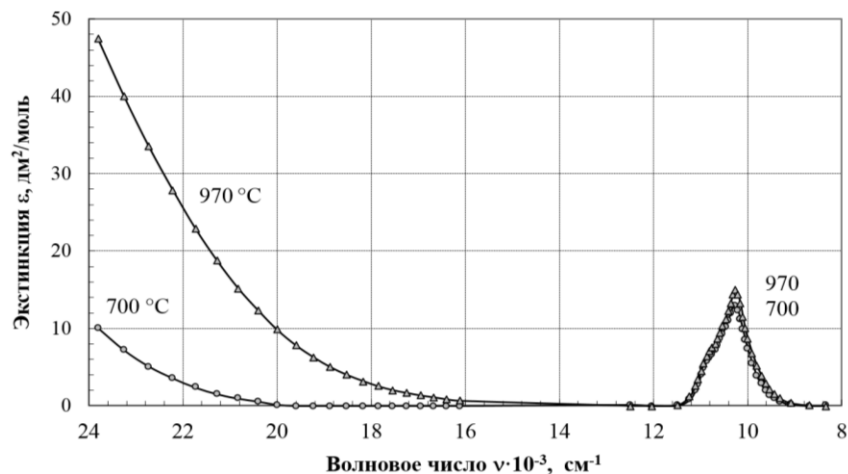


Рис. 1. Электронные спектры поглощения разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl

Для сопоставления нами были сняты ЭСП растворов хлорида и сульфата иттербия в широком диапазоне концентраций как растворенной соли, так и соответствующей кислоты (рис. 2, 3). Сопоставление рис. 1 и 2, 3 показывает, что профили высокотемпературного и низкотемпературного спектров очень схожи.

В таблице сопоставлены литературные данные по положению максимума и коэффициенту экстинкции полосы поглощения иона Yb^{3+} в районе 975 нм в разных растворителях. Во всех расплавах положение максимума $\lambda_{\text{max}} = 975$ нм, в растворах, температура которых отличается от расплавов на сотни градусов, $\lambda_{\text{max}} = 972$ нм. Это вполне согласуется с тем фактом, что f -оболочка в ионе Yb^{3+} является третьей снаружи. Она экранируется s - и p - электронами, и в результате внешнее окружение оказывает очень слабое влияние на $f-f$ переходы.

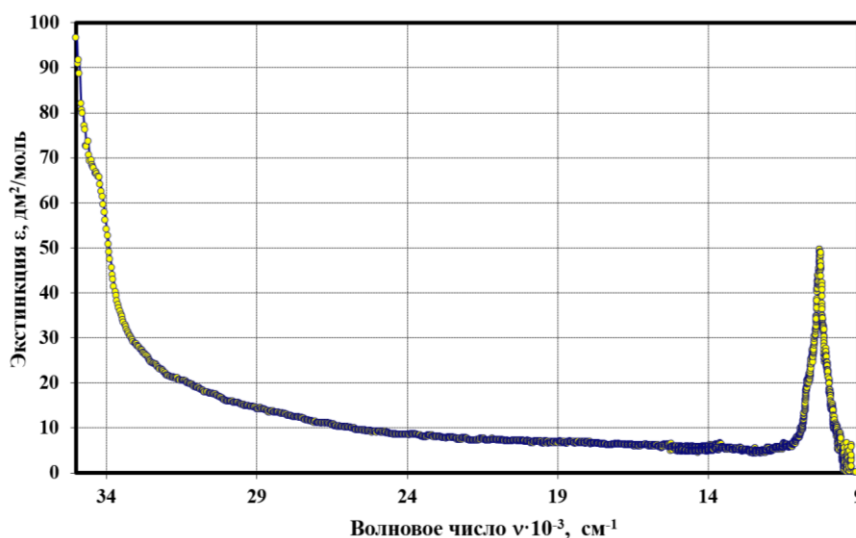


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 0,2 М раствора YbCl_3 в 1 М растворе HCl

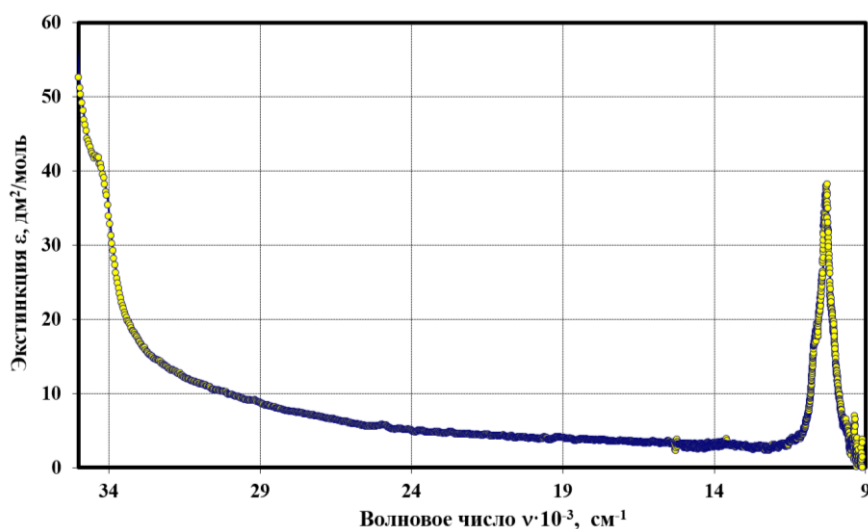


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 0,3 М $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М растворе HCl

Положение максимума и экстинкция основной полосы поглощения
в спектре YbCl_3 по данным разных авторов

	Наши данные			Banks [1], в расплавленном LiCl-KCl при 400 °C	MasatoMamiya [2], в расплавленном LiCl-NaCl-KCl при 400 °C	Carnall [3], в расплавленном $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ при 150 °C
	NaCl-KCl при 970 °C	0,2 М раствора YbCl_3 в 1 М растворе HCl	0,3 М раствора $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1 М растворе HCl			
λ_{max} , нм	975	972	972	975	975	975
ε_{max} , $\text{DM}^2/\text{МОЛЬ}$	14	48,0	37,5	12,5	3,2	3,8

Выводы

Электронные спектры поглощения разбавленных растворов YbCl_3 в расплавленных хлоридах щелочных металлов были изучены в широком температурном диапазоне. В ближней ультрафиолетовой области наблюдается край мощной полосы поглощения, в видимой области отсутствует, а в ближней инфракрасной наблюдается узкая асимметричная полоса с максимумом при 975 нм ($10\,256\text{ см}^{-1}$). Положение максимума не смещается при замене одной соли-растворителя на другую. Асимметрия этой полосы является результатом расщепления под воздействием поля лиганда Oh -симметрии.

Список источников

1. Banks C. V., Heusinkveld M. R. and O’Laughlin J. W. Anal. Chem. 1961. 33. pp. 1235–1240.
2. Mamiya M. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1965. 38, № 2. pp. 178–183.
3. Carnall W. T., Anal. Chem. 1962. 34, 786.
4. Иванов А. Б., Соболев А. А., Волкович В. А., Васин Б. Д. Электрохимическое и спектроскопическое исследование поведения иттербия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия // Расплавы. 2015. № 1 С. 55–63.
5. Колобов А. Ю., Потапов А. М., Хохлов В. А. Получение разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных металлов хлорированием их оксидов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl // Расплавы. 2024. № 6. С. 663–675.
6. 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.
7. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д. и др. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2006. №. 5. С. 21–28.

8. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides // *Zeitschrift für Naturforschung. Section A: Journal of Physical Sciences*. 2007. Vol. 62, No. 3–4. P. 205–212.
9. Kettle S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry*. Oxford; N. Y.; Tokyo, 1996. P. 490.

References

1. Banks C. V., Heusinkveld M. R. and O’Laughlin J. W. *Anal. Chem.*, 1961, 33, pp. 1235–1240.
2. Masato Mamiya. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, no. 2, pp. 178–183.
3. Carnall W. T. *Anal. Chem.*, 1962, 34, 786.
4. Ivanov A. B., Sobolev A. A., Volkovich V. A., Vasin B. D. Ehlektrokhimicheskoe i spektroehlektrokhimicheskoe issledovanie povedeniya itterbiya v rasplave ehvtekticheskoy smesi khloridov natriya i ceziya [Electrochemical and spectroelectrochemical study of ytterbium behavior in sodium and caesium chlorides eutectic mixture]. *Rasplavy*, 2015, No. 1, pp. 55–63. (In Russ.).
5. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Poluchenie razbavlennykh rastvorov trihloridov redkozemel'nykh metallov hlorirovaniem ih oksidov v rasplavlennoj ekvimol'noj smesi NaCl-KCl [Preparation of diluted solutions of rare-earth metal trichlorides by chlorination of their oxides in a molten NaCl-KCl equimolar mixture]. *Rasplavy*, 2024, No. 6, pp. 663–675. (In Russ.).
6. Kolobov A. Yu., Potapov A. M., Khokhlov V. A. Poluchenie razbavlennykh rastvorov khloridov lantana (III) i neodima (III) v rasplavlennoj ekvimolyarnoy smesi NaCl-KCl [Preparation of diluted solutions of lanthanum (III) and neodymium (III) chlorides in a molten NaCl-KCl equimolar mixture]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2024, Vol. 15, No. 1, pp. 249–254. (In Russ.).
7. Volkovich V. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., et al. Spektroskopicheskoe issledovanie processov hlorirovaniya oksidov lantanoidov v rasplavah hloridov shchelochnykh metallov [Spectroscopic study of the chlorination processes of lanthanide oxides in melts of alkali metal chlorides]. *Rasplavy*, 2006, No. 5, pp. 21–28. (In Russ.).
8. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. *Zeitschrift für Naturforschung. Section A: Journal of Physical Sciences*, 2007, Vol. 62, No. 3–4, pp. 205–212.
9. Kettle S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry*. Oxford, N. Y., Tokyo, 1996, p. 490.

Информация об авторах

А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
А. Б. Салюлев — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
А. Ю. Колобов — кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ДИНУР».

Information about the authors

A. M. Potapov — DSc (Chemistry), Leading Researcher;
A. B. Salyulev — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
A. Yu. Kolobov — PhD (Chemistry), Head of the DINUR Laboratory.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Научная статья
УДК 541.135
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В РАСТВОРЕ КАРБОНАТА АММОНИЯ

Ольга Геннадьевна Кузнецова¹, Оксана Михайловна Левчук², Александр Сергеевич Анохин³

^{1, 2, 3}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹olyakolya@mail.ru

²grachi.2005@gmail.com

³aanokhin@imet.ac.ru

Аннотация

Исследован процесс электрохимического окисления отходов сплава W-Re (на примере сплава типа ВР-26 (мас. %: 74 W, 26 Re)) под действием постоянного и симметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при изменении плотности тока ($0,5 \div 2,0 \text{ A/cm}^2$) и температуры электролита ($20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$) в водном растворе карбоната аммония ($0,5 \div 1,0 \text{ M}$). Было установлено, что в оптимальных условиях использование постоянного тока обеспечивает высокоскоростное растворение сплава ($\sim 22 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$), в то время как применение переменного тока позволяет синтезировать микродисперсный оксидный вольфрам-рениевый порошок. Предложена принципиальная технологическая схема получения W-Re порошка электрохимическим способом, обеспечивающая степень извлечения вольфрама и рения из отходов в порошок $\sim 50 \%$.

Ключевые слова:

сплав W-Re, электролиз, растворение, порошок, постоянный ток, переменный ток, карбонат аммония

Финансирование:

государственное задание № 075-00319-25-00.

Для цитирования:

Кузнецова О. Г., Левчук О. М., Анохин А. С. Электрохимическое окисление отходов сплавов вольфрам-рений под действием постоянного и переменного тока в растворе карбоната аммония // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034.

Original article

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF W-Re ALLOY WASTES UNDER THE INFLUENCE OF DIRECT AND ALTERNATING CURRENT IN AMMONIUM CARBONATE SOLUTION

Olga G. Kuznetsova¹, Oksana M. Levchuk², Alexander S. Anokhin³

^{1, 2, 3}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹olyakolya@mail.ru

²grachi.2005@gmail.com

³aanokhin@imet.ac.ru

Abstract

The electrochemical oxidation process of W-Re alloy waste (using VR-26 alloy (weight %: 74 W, 26 Re) as an example) under the action of direct and symmetrical sinusoidal alternating current of industrial frequency (50 Hz) with changing current density ($0,5 \div 2,0 \text{ A/cm}^2$) and electrolyte temperature ($20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$) in an aqueous solution of ammonium carbonate ($0,5 \div 1,0 \text{ M}$) was investigated. It was found that the use of direct current under optimal conditions ensures high-speed dissolution of the alloy ($\sim 22 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$), while the use of alternating current makes it possible to synthesize microdispersed tungsten-rhenium oxide powder. A fundamental process flowchart for producing W-Re powder using an electrochemical method is proposed. The fundamental process flowchart ensures a $\sim 50\%$ recovery of tungsten and rhenium from waste into powder.

Keywords:

W-Re alloy, electrolysis, dissolution, powder, direct current, alternating current, ammonium carbonate

Funding:

State task № 075-00319-25-00.

For citation:

Kuznetsova O. G., Levchuk O.M., Anokhin A.S. Electrochemical oxidation of W-Re alloy waste under the influence of direct and alternating current in ammonium carbonate solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034.

Введение

Повышение степени рециклирования вольфрама и рения (стратегически важных металлов) из промышленных отходов и вторичного сырья является одной из первоочередных задач, решение которой способствует устойчивому развитию Российской Федерации. Для этой цели необходимо упрощение применяемых технологий переработки отходов тугоплавких металлов, а также их ориентирование на обеспечение безопасности окружающей среды.

Отходы сплавов W-Re являются чрезвычайно ценным техногенным сырьем благодаря высокому содержанию рения [1–3], его переработка с высокой степенью извлечения ценных компонентов и бережным природопользованием может быть осуществлена гидроэлектрохимическим методом [1; 3; 4]. Возможна реализация процесса с применением не только постоянного, но и переменного тока [5; 6], при этом максимальная скорость растворения вольфрам-рениевых сплавов достигается при использовании в качестве электролита растворов щелочных металлов. Недостатком указанного решения является необходимость конверсии преимущественно натриевых либо калиевых солей вольфрама и рения в их основные промежуточные продукты (например, в соответствующие аммонийные соли).

Применение в качестве электролита водного раствора аммиака с различными токопроводящими добавками сокращает технологический процесс получения аммонийных солей вольфрама и рения до двух стадий (растворение отходов и упаривание электролита), однако снижает его производительность [4–6].

Ранее нами было установлено [7–10], что оптимальной альтернативой использования водных растворов аммиака с различными токопроводящими добавками для электрохимической переработки металлических отходов тугоплавких металлов является применение водных растворов карбоната аммония, в связи с чем целью настоящей работы явилось исследование процессов электрохимического окисления отходов сплава W-Re в водных растворах карбоната аммония под действием постоянного и переменного тока.

Результаты

Был проведен сравнительный анализ процессов электрохимического окисления отходов сплавов W-Re на примере сплава типа BP-26 (мас. %: 74 W, 26 Re) в растворах карбоната аммония под действием постоянного и симметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при изменении плотности тока в диапазоне $0,5 \div 2,0$ А/см², температуры — $20 \div 50$ °С и концентрации карбоната аммония — $0,5 \div 1,0$ М в электролите. Исследования проводились при постоянном количестве электричества $0,25$ А·ч в термостатируемой ячейке с использованием двух электродов, выполненных из отходов сплава BP-26. Скорость окисления сплава, а также выход по току определяли исходя из убыли массы электродов за время опыта.

Морфологию и элементный состав электролизного порошка, полученного при окислении сплава BP-26 под действием переменного тока, исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа LEOSUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав электролизного порошка определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Tonga3700, снабженного высокоскоростным детектором MYTHEN 2.

Было установлено, что условия максимальной скорости окисления сплава (соответствующей его полному растворению) под действием постоянного и переменного тока отвечают плотности тока $2,0$ А/см², температуре 50 °С и концентрации карбоната аммония $1,0$ М в электролите.

На рисунке 1 представлены зависимости скорости окисления сплава BP-26 (соответствующей его полному растворению) и выхода по току от плотности постоянного и переменного тока при температуре 50 °С и концентрации карбоната аммония $1,0$ М.

Сравнение скоростей окисления сплава BP (см. рис. 1, а) и его выхода по току (см. рис. 1, б) под действием переменного и постоянного тока показывает преимущества последнего, что обусловлено протеканием нежелательных обратимых процессов на растворяемых электродах в течение катодного полупериода переменного тока [9]. Из рис. 1, а видно, что скорость окисления сплава под действием постоянного тока достигает высоких значений ($\sim 2\,230$ мг/см²·ч) и более чем в два раза превышает таковую при использовании переменного тока. Важно отметить, что переход от переменного к постоянному току приводит также к увеличению выхода по току с ~ 77 до ~ 100 % (см. рис. 1, б) и снижению удельного расхода электроэнергии с $13,0$ до $8,2$ кВт·ч/кг.

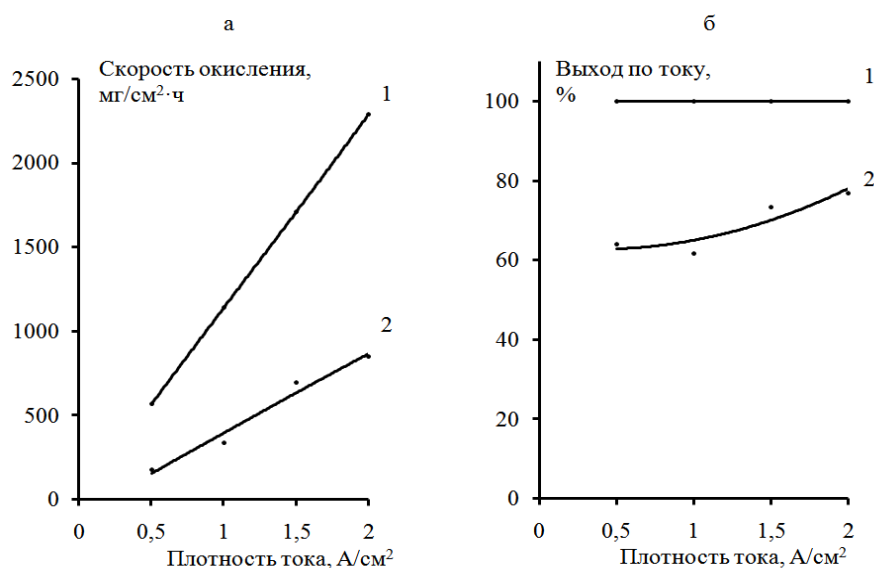


Рис. 1. Зависимости скорости окисления сплава ВР-26 (а) и его выхода по току (б) от плотности тока в растворе карбоната аммония 1,0 М при температуре 50 °С:
1 — постоянный ток; 2 — переменный ток

Полученные данные позволяют рекомендовать применение постоянного тока для электрохимического растворения отходов сплавов W-Re (так же как для металлических вольфрама и рения [9; 10]). Переработка полученного электролита с получением товарных продуктов вольфрама и рения не вызывает затруднений и может быть осуществлена известными методами [3–7].

При использовании постоянного тока основное интенсифицирующее воздействие на процесс растворения сплава ВР-26 оказывает рост величины плотности тока. В случае применения переменного тока увеличение его плотности с 0,5 до 2,0 A/cm^2 при обоюдном снижении температуры электролита с 50 до 20 °С и концентрации карбоната аммония с 1,0 до 0,5 М вызывает образование мелкодисперсного темно-коричневого электролизного порошка на основе оксидов вольфрама, что также характерно для переработки отходов металлического вольфрама [10].

Электрохимическое окисление техногенных отходов сплава ВР-26 под действием переменного тока с целью получения порошка осуществляли при плотности тока 2,0 A/cm^2 , температуре 20 °С в растворе карбоната аммония концентрацией 0,5 М. Было установлено, что полученный порошок является микродисперсным, с массовым соотношением вольфрама к рению, близким к таковому в перерабатываемом сплаве. Степень извлечения суммы металлов вольфрама и рения в электролизный порошок составила ~50 %.

На рисунке 2 представлена принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом с получением порошка. В процессе электрохимического окисления отходов сплава ВР под действием переменного тока в водном растворе карбоната аммония происходит синтез микродисперсного порошка, содержащего как вольфрам, так и рений, который после фильтрации промывки и удаления влаги может быть подвергнут водородному восстановлению с целью получения металлического вольфрам-рениевого порошка, необходимого для получения жаростойких авиационных сплавов [11]. Электролит после фильтрации порошка может быть направлен на осаждение и кристаллизацию основного количества вольфрама в виде паравольфрамата аммония [7] с получением раствора вольфрамата и перрената аммония, перерабатываемого традиционными методами (экстракция, ионный обмен и др.).

Важно отметить, что применяемый на предприятиях способ получения порошков вольфрама и рения при электрохимической переработке отходов сплавов типа ВР [4] включает их растворение под действием постоянного тока в аммиачном электролите, упаривание полученного раствора и кристаллизацию смеси солей паравольфрамата и перрената аммония, далее смесь солей восстанавливают водородом с образованием смеси металлических порошков вольфрама и рения.

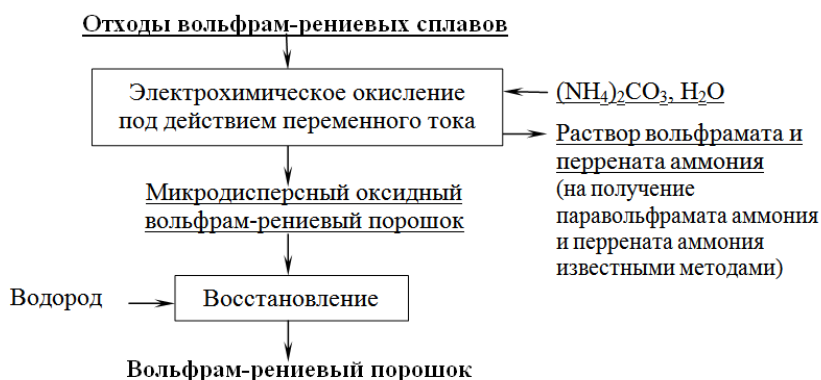


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом с получением порошка

Таким образом, предлагаемый электрохимический способ получения металлического вольфрам-рениевого порошка из отходов сплавов W-Re (см. рис. 2) позволяет реализовать процесс за меньшее число технологических операций.

Выводы

Показана возможность высокоскоростного электрохимического растворения отходов сплава W-Re под действием постоянного тока в водных растворах карбоната аммония.

Осуществлен электрохимический синтез микродисперсного оксидного вольфрам-рениевого порошка из отходов сплава W-Re при использовании симметричного переменного тока в водном растворе карбоната аммония. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом под действием симметричного переменного тока с получением порошка, обеспечивающая степень извлечения вольфрама и рения из отходов в порошок ~50 %.

Список источников

1. Yagi R., Okabe T. N. Review: Rhenium and its smelting and recycling technologies // International Materials Reviews. 2024. Vol. 69 (2). P. 141–177.
2. Werner T. T., Mudd G. M., Jowitt S. M., Haston D. Rhenium mineral resources: A global assessment // Resources Policy. 2023. Vol. 82. 103441.
3. Shen L., Tesfaye F., Li X., Linberg D., Tashkienen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources // Minerals Engineering. 2021. Vol. 161. 106719.
4. Букин В. И., Игумнов М. С., Сафонов В. В., Сафонов В. В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Издательский дом “Деловая столица”», 2002. 224 с.
5. Касиков А. Г. Рециклинг рения. М.: РИОР, ИНФА-М. 2017. 95 с.
6. Палант А. А. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
7. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Леонтьев В. Г., Севостьянов М. А., Больших А. О., Левчук О. М. Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония // Металлы. 2024. № 2. С. 3–8.
8. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Конушкин В. Г., Цыбин О. И. Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония // Металлы. 2023. № 1. С. 9–15.
9. Кузнецова О. Г., Больших А. О., Скородумов Д. В., Левчук О. М. Электрохимическое растворение металлических отходов рения под действием симметричного, однополупериодного и двухполупериодного выпрямленного синусоидального переменного тока // Сб. тезисов докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов. Екатеринбург, 2024. 38–39, № 4. С. 706–723.
10. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Анохин А. С., Левчук О. М., Больших А. О., Леонтьев В. Г. Электрохимическое получение микродисперсного порошка оксидов вольфрама из техногенных отходов металлического вольфрама под действием переменного тока // Металлы. 2025. № 1. С. 78–90.

11. Бондаренко Ю. А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 3–11.

References

1. Yagi R., Okabe T. N. Review: Rhenium and its smelting and recycling technologies. *International Materials Reviews*, 2024, 69 (2), 141–177.
2. Werner T. T., Mudd G. M., Jowitt S. M., Haston D. Rhenium mineral resources: A global assessment. *Resources Policy*, 2023, 82, 103441.
3. Shen L., Tesfaye F., Li X., Linberg D., Tashkienen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. *Minerals Engineering*, 2021, 161, 106719.
4. Bukin V. I., Igumnov M. S., Safonov V. V., Safonov V. V. *Pererabotka proizvodstvennykh othodov i vtorichnykh syr'evykh resursov, soderzhashchikh redkie, blagorodnye i cvetnye metally* [Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, noble and non-ferrous metals]. Moscow, Publishing House "Business Capital" LLC, 2002, 224 p. (In Russ.).
5. Kasikov A. G. *Restsikling reniya* [Rhenium recycling]. Moscow, RIOR, INFA-M, 2017, 95 p. (In Russ.).
6. Palant A. A. *Tehnologiya reniya* [Rhenium technology]. Moscow, OOO "Galleya-Print", 2015, 329 p. (In Russ.).
7. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Leontyev V. G., Sevostyanov M. A., Bolshikh A. O., Levchuk O. M. Poluchenie paravolframata ammoniya v processe elektrohimicheskoy pererabotki splavov vol'fram-renij v rastvorah karbonata ammoniya [Preparation of ammonium paratungstate during the electrochemical processing of tungsten-rhenium alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally*, 2024, 2, 3–8. (In Russ.).
8. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Konushkin V. G., Tsybin O. I. Elektrohimicheskaya pererabotka othodov tyazhelykh vol'framovykh splavov v rastvorah karbonata ammoniya [Electrochemical processing of heavy tungsten alloy waste in ammonium carbonate solutions]. *Metally*, 2023, 1, 9–15. (In Russ.).
9. Kuznetsova O. G., Bolshikh A. O., Skorodumov D. V., Levchuk O. M. Elektrohimicheskoe rastvorenie metallicheskih othodov reniya pod dejstviem simmetrichnogo, odnopoluperiodnogo i dvuhpoluperiodnogo vypryamlenno sinusoidal'nogo peremennogo toka [Electrochemical dissolution of metallic rhenium waste under the action of symmetrical, half-wave and two-wave rectified sinusoidal alternating current]. *Arctic Seminar on Electrochemistry of Rare Metals*. Ekaterinburg, 2024, pp. 38–39. (In Russ.).
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Anokhin A. S., Levchuk O. M., Bolshikh A. O., Leontiev V. G. Elektrohimicheskoe poluchenie mikrodispersnogo poroshka oksidov vol'frama iz tekhnogennykh othodov metallichesкого vol'frama pod dejstviem peremennogo toka [Electrochemical production of microdispersed tungsten oxide powder from technogenic tungsten metal waste under the influence of alternating current]. *Metally*, 2025, 1, 78–90. (In Russ.).
11. Bondarenko Yu. A. Tendencii razvitiya vysokotemperaturnykh metallicheskih materialov i tekhnologij pri sozdanii sovremennykh aviacionnykh gazoturbinnnykh dvigatelej [Trends in the development of high-temperature metallic materials and technologies in the creation of modern aircraft gas turbine engines]. *Aviation materials and technologies*, 2019, 2 (55), 3–11. (In Russ.).

Информация об авторах

О. Г. Кузнецова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

О. М. Левчук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. С. Анохин — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

O. G. Kuznetsova — Ph.D (Engineering), Leading Researcher;

O. M. Levchuk — Ph.D (Engineering), Senior Researcher;

A. S. Anokhin — Ph.D (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Научная статья
УДК 622.343,4:661.882
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНОВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОВСКитОВОГО КОНЦЕНТРАТА В АВТОКЛАВЕ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Лидия Георгиевна Герасимова²,
Анатолий Григорьевич Артеменков³**

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

Аннотация:

Показано, что при взаимодействии перовскитового концентрата с разбавленной серной кислотой (H_2SO_4 50–55 %) в автоклаве при повышенной температуре титан, ниобий, тантал более чем на 80 % переходят в сернокислотную жидкую фазу, устойчивую к образованию соответствующих сульфатных соединений. Это позволяет значительно упростить процесс разделения компонентов в комплексной технологической схеме переработки перовскитового концентрата. При термическом гидролизе раствора получен титановый продукт, содержащий, помимо диоксида титана и ниобия, примеси тантала и железа. Предполагается, что его можно использовать в металлургии титана и редких металлов, а также при получении соединений с функциональными свойствами, необходимыми для термостойкой проводящей керамики, электроники.

Ключевые слова:

перовскитовый концентрат, гидролиз, диоксид титана, ниобий, тантал

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0056.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0056.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г. Исследование устойчивости титановых сернокислотных систем в условиях разложения перовскитового концентрата в автоклаве // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035.

Original article

RESEARCH OF STABILITY OF TITANIUM SULFURIC ACID SYSTEMS UNDER CONDITIONS OF DECOMPOSITION OF PEROVSKITE CONCENTRATE IN AN AUTOCLAVE

Ekaterina S. Shchukina¹, Lidia G. Gerasimova², Anatoly G. Artemenkov³

^{1, 2, 3}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

Abstract:

It has been shown that when perovskite concentrate reacts with dilute sulfuric acid (50–55 % H_2SO_4) in an autoclave at elevated temperatures, more than 80 % of the titanium, niobium, and tantalum are converted into the liquid sulfuric acid phase. This phase is resistant to the formation of the corresponding sulfate compounds. This makes it possible to significantly simplify the process of separation of components in a complex technological scheme for processing perovskite concentrate. Thermal hydrolysis of the solution produced a titanium product containing, in addition to titanium dioxide and niobium, impurities of tantalum and iron. It is assumed that it can be used in metallurgy of titanium and rare metals, as well as in the production of compounds with functional properties necessary for heat-resistant conductive ceramics and electronics.

Keywords:

perovskite concentrate, hydrolysis, titanium dioxide, niobium, tantalum

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2025-0056.

Funding:

The state assignment on the topic of research No. FMEZ-2025-0056.

For citation:

Shchukina E. S., Gerasimova L. G., Artemenkov A. G. Research of stability of titanium sulfuric acid systems under conditions of decomposition of perovskite concentrate in an autoclave // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035.

Введение

Как правило, для повышения степени извлечения компонентов, входящих в состав труднорастворимых минеральных концентратов, при их разложении серной кислотой, в том числе и из перовскитового концентрата (ПК), используют такие иницирующие факторы, как повышение концентрации кислоты в реакционной суспензии, температуры процесса и его продолжительности. Все эти факторы значительно снижают устойчивость систем, что вызывает формирование в сернокислотной жидкой фазе новообразований, частицы которых экранируют доступ реагента к минеральным частицам, и процесс замедляется, переходя в диффузионную стадию [1]. Далее процесс разложения концентрата протекает в результате последовательных реакций, связанных с выщелачиванием компонентов в сернокислотную жидкую фазу и с кристаллизацией их в виде сульфатных соединений. При этом достижение высоких показателей по степени разложения ПК требует значительного увеличения длительности процесса. Кроме того, к недостаткам описанного способа, в частности с участием ПК, следует причислить то, что происходит формирование поликомпонентного осадка, состоящего из соединений сульфата титана (ниобия, тантала), сульфата кальция, кремнезема, нескрытых минеральных частиц перовскита и примесных минералов, который трудно разделить, поскольку требуются дополнительные технологические операции. Для достижения высокой степени разложения нужна достаточно высокая концентрация серной кислоты — более 75 % H_2SO_4 — и значительное увеличение времени процесса [2].

Основой для проведения кислотной обработки может служить способ растворения ПК при пониженной концентрации кислоты, но при повышенном давлении, что, по мнению авторов, может обеспечить достаточно высокую температуру процесса. Такие условия возможно реализовать при проведении процесса в автоклаве.

Целью настоящих исследований является разработка способа разложения ПК с высокой степенью извлечения титана, ниобия и тантала в жидкую фазу без промежуточного формирования твердой фазы сульфатных соединений.

Методика экспериментов

Для проведения экспериментов использовали ПК, полученный из руды Африкандского месторождения на опытно-промышленной установке Горного института КНЦ РАН. Состав ПК приведен в табл. 1, минеральный состав — в табл. 2.

Титановые минералы (перовскит, ильменит и титанит, Ti-магнетит) составляют примерно 85 %. Группа пироксенов, полевых шпатов и амфиболов, которые плохо растворимы в минеральных кислотах, составляет более 8 %.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Навеску ПК в количестве 5–9 г постепенно загружали в стальной вкладыш автоклава с разогретой до 75–80 °С серной кислотой концентрации 45–60 % H_2SO_4 . Выбор указанной концентрации серной кислоты для проведения экспериментов обоснован известными данными, полученными авторами [3] при изучении фазообразования в системах $\text{TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5)\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Расход кислоты соответствовал отношению Т:Вж = 1:5–7. Автоклав помещали в печь и нагревали в течение 45–50 мин до 140 °С. При заданной температуре реакционную массу выдерживали 5 ч (давление в процессе выдержки изменялось в пределах 6,5–8,0 атм). Далее обогрев отключали и после охлаждения проводили фильтрование суспензии на воронке Бюхнера

(под вакуумом). В жидкой фазе (фильтрат) с помощью химического анализа определяли содержание титана (в расчете на TiO_2) и серной кислоты. Осадок после отделения фильтрата промывали раствором 5 % H_2SO_4 , а далее дистиллированной водой. Фазовый состав твердого осадка устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001.

Таблица 1

Химический состав ПК. Содержание компонентов, мас. %

TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TR_2O_3	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	CaO	ThO_2	P_2O_5	SiO_2
48,75	0,89	0,045	3,3	3,01	37,26	0,090	0,12	6,27

Таблица 2

Минеральный состав ПК

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Перовскит	82,54	Канкринит	0,22
Ильменит	0,83	Фторapatит	0,54
Титанит	0,93	Клиногумит	0,50
Ti-магнетит	0,43	Кальцит	0,39
Гематит	0,28	Цеолиты	0,40
Пироксены	4,21	Полевые шпаты	0,67
Амфиболы	3,74	Сульфиды	1,00
Слюды	1,40	Канкринит	0,22
Хлориты	0,59	Итого 100	
Нефелин	0,39		

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость влияния концентрации серной кислоты на степень перехода титана в сернокислотную жидкую фазу в автоклаве.

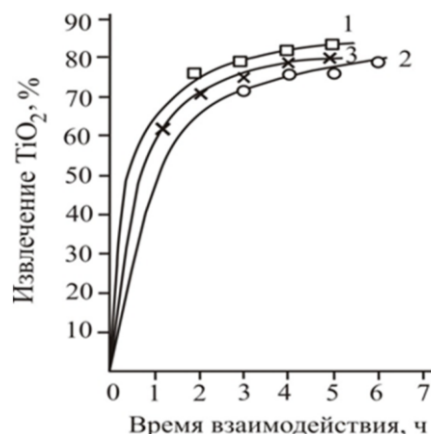


Рис. 1. Извлечение титана(IV) в жидкую фазу из ПК в автоклаве. $T = 140^\circ\text{C}$, концентрация H_2SO_4 , %: 1 — 45; 2 — 50; 3 — 55

Судя по ходу кривых, наиболее устойчивы титановые системы при исходной концентрации H_2SO_4 45–55 %. Повышение кислотности снижает устойчивость титана(IV) в сернокислотной жидкой фазе и приводит к выделению осадка после двух часов в автоклавном режиме при температуре 140°C (табл. 3). Степень извлечения титана(IV) в жидкую фазу при взаимодействии ПК с серной кислотой концентрации 45–55 % достигает 80–84 % (табл. 3).

Таблица 3

Содержание TiO_2 в жидкой фазе суспензии при сульфатизации ПК в автоклаве

№ п/п	T, °C	Время, ч	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе, г/л	C_{TiO_2} в навеске ПК, г	C_{TiO_2} в растворе, г/л	Выход* TiO_2 , %
45 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 35$ мл, ПК = 5 г						
1	140	2	550,0	2,69	58,7	76,4
2	140	3	542,4	2,69	61,4	79,9
3	140	4	542,4	2,69	62,8	81,7
4	140	5	542,4	2,69	64,8	84,3
50 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 34$ мл, ПК = 6 г						
5	140	3	526,8	3,23	66,9	71,5
6	140	4	526,8	3,23	71,0	75,9
7	140	5	534,6	3,23	71,2	76,0
8	140	6	526,8	3,23	75,1	80,5
55 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 35$ мл, ПК = 7 г						
9	140	1	635,3	3,77	68,2	66,7
10	140	2	643,1	3,77	75,1	73,5
11	140	3	635,3	3,77	80,5	78,8
12	140	4	650,1	3,77	84,6	82,8
60 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 36$ мл, ПК = 9 г						
13	140	1	774,8	4,84	92,8	73,1
14	140	2	697,3	4,84	98,3	77,5
15	140	3	488,1	4,84	56,0	44,1
16	140	4	712,8	4,84	38,2	30,1

* Выход посчитан без учета потери маточника и, соответственно, титана в составе осадка.

Из данных табл. 3 выбраны наиболее благоприятные условия, обеспечивающие достаточно высокие показатели по степени извлечения компонентов (судя по титану) из ПК. Полученные растворы (оп. 11 и 12) подвергались термическому гидролизу. Предварительно проводилось снижение концентрации в них серной кислоты — примерно до 300 г/л H_2SO_4 [4]. Разбавленный раствор сливали в стакан автоклава и нагревали до 115–120 °C (давление 3,5–4 атм). Продолжительность гидролиза 4–5 ч. После охлаждения проводили фильтрование суспензии, промывку осадка и его прокаливание. На рис. 2 приведен внешний вид ПК и титаносодержащих порошков до и после прокаливания.

С помощью РФА определяли фазовый состав прокаленного осадка (рис. 3).

Химический состав, полученного при гидролизе осадка (прокаленного), определяли с помощью спектроскана МАКС-GV, мас. %: TiO_2 — 91,6; Nb_2O_5 — 1,34; Ta_2O_5 — 0,015; Fe_2O_3 — 1,0.



Рис. 2. Изображение исходного и полученного продуктов:
Перовскит (исх) → гидратированный продукт → прокаленный продукт

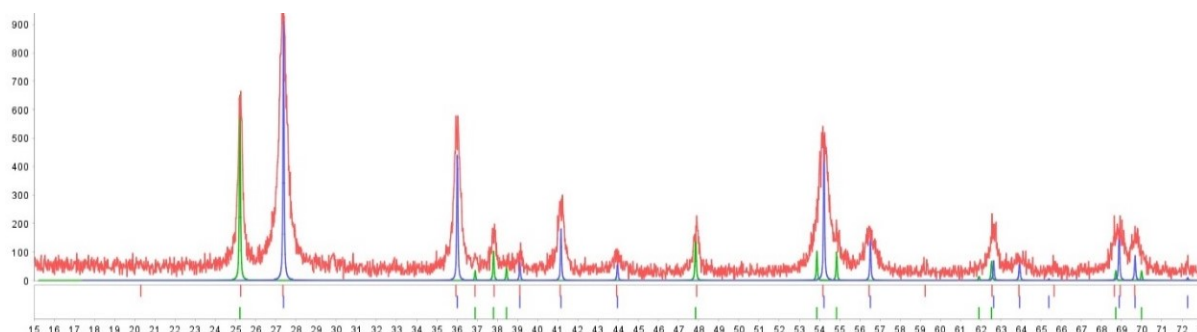


Рис. 3. Дифрактограмма прокаленного продукта. Основные фазы: рутил 60 %, анатаз 37,5 %

Разработаны условия взаимодействия перовскитового концентрата с серной кислотой (CH_2SO_4 50–55 %) в автоклаве, при которых титан, ниобий, тантал более чем на 80 % переходят в сернокислотную жидкую фазу, устойчивую к образованию соответствующих сульфатных соединений. Это позволяет значительно упростить процесс разделения компонентов в комплексной технологической схеме переработки перовскитового концентрата. При термическом гидролизе раствора получен титановый продукт, содержащий, помимо диоксида титана, примеси ниобия, тантала и железа.

Список источников

1. Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции // *Арктика: экология и экономика*. 2024. Т. 14, № 2. С. 217–225.
2. Артеменков А. Г., Бычenea Ю. Г., Герасимова Л. Г., Николаев А. И. Сернокислотное разложение перовскита в присутствии добавок, повышающих устойчивость титана (IV) в жидкой фазе // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение*. 2018. Т. 9, вып. 2–1. С. 121–124.
3. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титансодержащих материалов при переработке сфена и перовскита // *Химическая технология*. 2009. № 11. С. 674–680.
4. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титансодержащего сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 116 с.

References

1. Gerasimova L. G., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S. Titano-redkometall'nyye kontsentraty iz syr'ya Kol'skogo regiona i vozmozhnost' ikh sovmestnoy pererabotki s polucheniym defitsitnoy produktsii [Titanium-redmetal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their co-processing to obtain scarce products]. *Arktika: ekologiya i ekonomika* [Arctic: ecology and economy], 2024, Vol. 14, no. 2, pp. 217–225. (In Russ.).
2. Artemenkov A. G., Bychenya Yu. G., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I. Sernokislotnoye razlozheniye perovskita v prisutstvii dobavok, povyshayushchikh ustoychivost' titana (IV) v zhidkoy faze [Sulfuric acid decomposition of perovskite in the presence of additives increasing the stability of titanium(IV) in the liquid phase]. *Trudy KNTS RAN. Khimiya i materialovedeniye* [Works of KSC RAS. Chemistry and Materials Science], 2018, Vol. 9, Is. 2–1, pp. 121–124. (In Russ.).
3. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. C. Polucheniye titansoderzhashchikh materialov pri pererabotke sfena i perovskita [Obtaining titanium-containing materials in the processing of sphene and perovskite]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2009, no. 11, pp. 674–680. (In Russ.).
4. Nikolaev A. I. *Pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego syr'ya Kol'skogo poluostrova* [The processing of non-traditional titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula]. Apatity, KSC AS USSR, 1991, 116 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
А. Г. Артеменков — кандидат технических наук, инженер.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
L. G. Gerasimova — DSc (Engineering), Principal Researcher;
A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), Engineer.

Статья поступила в редакцию 27.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 01.07.2025.
The article was submitted 27.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 01.07.2025.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.036

ШЛАКИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ КАК ОБЪЕКТ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Леонид Андреевич Смирнов¹, Борис Леонидович Демин²

^{1, 2}Уральский институт металлов, Екатеринбург, Россия

¹smirnov@uim-stavan.ru

²b.demin@uim-stavan.ru

Аннотация

Приведены основные технологические решения по переработке шлаков черной металлургии. Показано, что технология переработки шлаков включает два основных передела: первичную переработку, связанную с обращением с жидким шлаком, выпуском его из печи, транспортировкой, охлаждением (грануляцией, поризацией, волоконообразованием, литьем и т. п.), и вторичную, включающую операции, связанные с затвердевшим шлаком на отвалах и дробильно-сортировочных установках (ДСУ). Переработка шлаков черной металлургии пополняет сырьевую базу стройиндустрии, возвращает в металлургическое производство до 30 % сталеплавильных шлаков и весь объем извлеченных металлических включений. Современные требования экономики и охраны окружающей среды требуют создания и внедрения технологий и оборудования по переработке шлаков в жидком виде, улучшения качества продукции на этапе первичной переработки. К настоящему времени разработаны основные технологические решения по массовой переработке шлаков, что позволяет ставить задачу по полному переводу предприятий черной металлургии на работу без шлаковых отвалов.

Ключевые слова:

шлаки черной металлургии, технология переработки, направления использования

Для цитирования:

Смирнов Л. А., Демин Б. Л. Шлаки черной металлургии как объект комплексной переработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 201–209. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.036.

Original article

SLAG OF FERROUS METALLURGY AS AN OBJECT OF COMPLEX PROCESSING

Leonid A. Smirnov¹, Boris L. Demin²

^{1, 2}Ural Institute of Metals, Yekaterinburg, Russia

¹smirnov@uim-stavan.ru

²b.demin@uim-stavan.ru

Abstract

The main technological solutions for the processing of slag of ferrous metallurgy are given. It is shown that the technology of slag processing includes two main stages: primary processing associated with the handling of liquid slag, its release from the furnace, transportation, cooling (granulation, porization, fiber formation, casting, etc.) and secondary including operations related to hardened slag on dumps and crushing and screening plants (CSU). The processing of slag from ferrous metallurgy replenishes the raw material base of the construction industry, returns up to 30 % of steelmaking slag and the entire volume of extracted metal inclusions to metallurgical production. Modern requirements of economics and environmental protection require the creation and implementation of technologies and equipment for the processing of slag in liquid form, improving the quality of products at the stage of primary processing. To date, main technological solutions for the large-scale processing of slag have been developed. This makes it possible to set the goal of completely transitioning ferrous metallurgy enterprises to operating without slag dumps.

Keywords:

slags of ferrous metallurgy, processing technology, directions of use

For citation:

Smirnov L. A., Demin B. L. Slag of ferrous metallurgy as an object of complex processing // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 201–209. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.036.

Самым массовым отходом металлургического передела — а по определению академика И. П. Бардина, вторичным продуктом — являются шлаки. По оценке, их доля составляет около 80 % отходов металлургического производства. Общий выход шлаков на предприятиях черной металлургии

России превышает 33 млн тонн в год, в том числе ориентировочно: доменных — 16,0; сталеплавильных — 14; ферросплавных и прочих — 3. Удельный выход и химсостав шлаков определяются в первую очередь способом производства металла и качеством сырья. Обычно в доменных шлаках содержится, %: CaO — 30–45; SiO₂ — 30–42; MgO — 4–13; Al₂O₃ — 6–16; Fe металлическое — 2–4; в конвертерных шлаках: CaO — 41–56; SiO₂ — 11–22; MgO — 2–5; MnO — 3–6; FeO — 8–27, Fe металлическое — до 12; в электросталеплавильных: CaO — 30–55; SiO₂ — 15–30; MgO — 10–20; FeO — 0,5–14, Fe металлическое — до 27. Свойства шлаков определяют способы их переработки, направление использования и получения конкретной продукции. В частности, шлаки сталеплавильного производства являются «короткими» и имеют при выпуске относительно небольшой перегрев, их переработка в жидком виде требует внедрения специальных устройств, технологий и затрат.

Технология переработки шлаков включает два основных передела: первичную переработку, связанную с обращением с жидким шлаком, выпуском его из печи, транспортировкой, охлаждением (грануляцией, поризацией, волокнообразованием, литьем и т. п.), и вторичную, включающую операции, связанные с затвердевшим шлаком на отвалах и ДСУ. Основной задачей технологии шлакопереработки является обеспечение работы металлургических заводов без шлаковых отвалов с повышением качества и полной утилизацией шлаковой продукции. Доменные шлаки перерабатывают преимущественно в жидком виде путем грануляции расплава на придоменных или отдельно стоящих (центральных) установках с получением гранулированного шлака, который используется для производства цемента. Часть расплава слоями сливают в траншеи и за счет регламентированного охлаждения получают литой щебень с последующей разделкой остывшего шлака экскаватором. Ковшовые остатки (коржи) перерабатывают после остывания путем дробления и сортировки на фракции на ДСУ. Производство других видов продукции (шлаковой пемзы, ваты, литья и др.) невелико и в последнее время сокращается. Использование воды для охлаждения шлакового расплава приводит к ряду недостатков: перерасходу воды, высокой (до 20 %) влажности продукции, наличию в парогазовых выбросах токсичных сернистых соединений, концентрация которых превышает предельно допустимые нормы. Применяемые приемы защиты окружающей среды от сернистых выбросов при переработке доменных шлаков не обеспечивают соблюдение нормативов ПДВ.

Получение продукции из сталеплавильных и ферросплавных шлаков осуществляют по двухстадийной технологии. Первичная переработка производится методом термодробления путем охлаждения шлака водой при температурах выше порога дробимости. За счет температурных напряжений, возникающих в шлаковых монолитах, происходит их разрушение и раскрытие металлических включений. Крупные металлические включения извлекают в шлаковых дворах и траншеях перед отгрузкой шлака на вторичную переработку. Остывший шлак подают на ДСУ для производства фракционированного щебня, песка, щебеночно-песчаных смесей и извлечения металла. К основным недостаткам переработки сталеплавильных и ферросплавных шлаков следует отнести потери металла, особенно немагнитного, и выбросы пыли, превышающие установленные нормативы ПДВ. Переработка шлаков черной металлургии пополняет сырьевую базу стройиндустрии, возвращает в металлургическое производство до 30 % сталеплавильных шлаков и весь объем извлеченных металлических включений.

Шлаки при охлаждении и хранении подвержены различным видам распада. Склонность к распаду снижает потребительские свойства шлака, распад приводит к разрушению структуры, сопровождается образованием мелкозернистых пылевидных продуктов, которые плохо поддаются переработке и негативно воздействуют на окружающую среду. Для предотвращения распада шлаки выдерживают в складах хранения, а также осуществляют их стабилизацию путем изменения химического состава, структуры или резкого охлаждения шлакового расплава на этапе первичной переработки [1].

Качество и условия поставки шлаковой продукции регламентируются действующими государственными стандартами и техническими условиями, в них отражены основные требования, которые предъявляют потребители, использующие шлаки в своем производстве. Создание новых образцов шлаковой продукции расширяет нормативную базу шлакоперерабатывающего производства.

До 1990-х гг. отечественной переработке шлаков уделялось достойное внимание металлургов, строителей, работников сельского хозяйства и других отраслей. Сегодня на заводы вошли структуры, оснащенные высокопроизводительными агрегированными комплексами (рис. 1). Практически вся вторичная переработка шлаков передана в аутсорсинг [2]. Мощности по вторичной переработке на сегодняшний день превышают выход шлаков от производства черных металлов. Отвалы многих предприятий (НТМК, НЛМК, ММК, ЧМК, ЧерМК и др.) практически полностью переработаны либо перестали пополняться шлаками текущего выхода. Намечился переход заводов на работу без шлаковых отвалов. Нерешенными остались вопросы экологической безопасности процессов вторичной переработки шлаков.



Рис. 1. Сортировочные агрегаты для переработки отвального шлака:

- а* — стационарный, производительностью до 2000 тыс. т в год, фирма «АМКМ», США;
- б* — самоходный, производительностью до 2000 тыс. т в год, английская фирма EXTEC;
- в* — самоходный, производительностью до 1000 тыс. т в год, североирландская компания «Пауэр Пак Минералз»

В последние годы снизилось внимание предприятий к переработке шлаков в жидком виде: ограничено производство граншлака, практически не производится шлаковая пемза, шлаковата, шлаковое литье, прекратились работы по корректировке составов шлакового расплава. Мелкозернистые высокоосновные шлаки перестали применять для удобрения и мелиорации почв.

Разработки отечественных специалистов в области шлакопереработки к 1990-м гг. достигли мирового уровня. В этот период Уральским институтом металлов, головным по переработке и использованию шлаков черной металлургии, были созданы и внедрены технологии, обеспечивающие повышение производительности процессов шлакопереработки, защиту окружающей среды, расширение ассортимента и улучшения качества шлаковой продукции [1]. К ним можно отнести технологии термодробления и двухстадийной переработки сталеплавильных шлаков, позволяющие сократить продолжительность охлаждения жидких шлаков, ускорить процессы гидратации свободной извести и использовать сталеплавильные шлаки в строительстве автодорог без длительного вылеживания [3]. Широкое распространение получили разработки специалистов ВНИИМТа по припечной грануляции доменных шлаков [4]. Технология внедрена на металлургических заводах России, Украины, Индии и Китая [5]. Разработаны теоретические основы технологии сухой грануляции сталеплавильных шлаков на разгонных лотках с вентиляторным и компрессорным дутьем [6]. Технология создает условия для получения граншлака и утилизации тепла расплава. Технический проект установки воздушной грануляции шлака с утилизацией тепла был выполнен Сибгипрометом для Кузнецкого металлургического комбината. Расчетная степень утилизации тепла 52 %. [7]. Практическая реализация этих разработок осуществлена на сталелитейном заводе в Южной Корее [8]. Исследованы теплофизические свойства доменных шлаков и разработаны основы производства литых изделий (тюбингов для метростроя, железнодорожных шпал, пригрузов для трубопроводного транспорта, строительных изделий и т. п.).

На заводах России и Казахстана внедрены установки пневмокласификации и рентгенометрической сепарации для извлечения немагнитных металлических включений

из шлаков различных производств [9]. Выполнен комплекс исследований по использованию металлургических шлаков для мелиорации и удобрения почв. Совместно с Уральским институтом сельского хозяйства разработана технология получения и применения шлакоизвестковых и шлакофосфорных удобрений из сталеплавильных и ферросплавных шлаков [10; 11]. Внедрены в производство технология и оборудование для получения абразивных материалов из металлургических шлаков для струйной обработки поверхностей [12]. Сегодня они получили широкое распространение для утилизации шлаков медно-никелевого производства. Разработаны и внедрены типовые технологические решения по вторичной переработке металлургических шлаков на дробильно-сортировочных установках производительностью от 50 до 3 000 тыс. т в год [13]. В условиях Нижнетагильского и Новолипецкого комбинатов на лопастном барабане впервые получена гравиеподобная пемза из доменных шлаков [14]. Показатели качества такой шлаковой пемзы в 2–3 раза выше, чем пористого шлакового щебня. Наиболее экономически выгодной является переработка ферросплавных шлаков, в которых содержится высокоценный металл. Разработанная институтом и внедренная на ОАО «Ключевская обогатительная фабрика» технология рентгенорадиометрической сортировки позволяет разделять металл и шлак по видам производств и выделять до 20 и более видов продукции [15]. Заслуживает интерес внедренная на Серовском (СЗФ) и Актюбинском (АЗФ) заводах ферросплавов технология гидроотсадки для извлечения слабомагнитных и немагнитных включений из шлаков ферросплавного производства, повышающая степень извлечения и качество концентрата [16].

Широкие возможности создает новая, разработанная в Уральском институте металлов технология переработки жидких шлаков различных производств в установках барабанного (ротаторного) типа. Технология в опытно-промышленных условиях опробована на шлаках черной и цветной металлургии. Техническая документация для переработки конвертерных шлаков в жидком состоянии в агрегате барабанного типа производительностью до 5 т/мин (рис. 2) была продана металлургическому концерну «Баосталь» (КНР). Технология внедрена на металлургических предприятиях КНР и Юго-Восточной Азии [17–19].

Впервые разработана конструкция малогабаритной установки роторного типа для переработки жидких шлаков производительностью ~1 т/мин с верхней подачей расплава (рис. 3.).



Рис. 2. Подача расплава в установку для переработки конвертерных шлаков в жидком состоянии на комбинате «Баосталь»

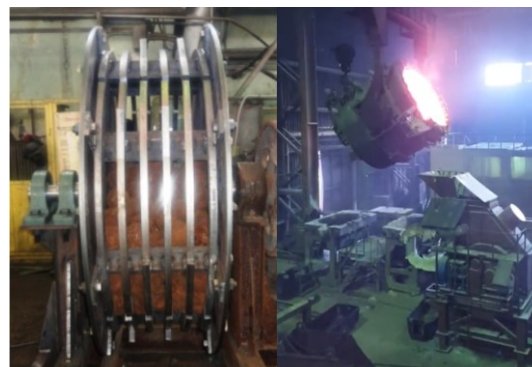


Рис. 3. Конструкция ротора для верхней подачи расплава и подача расплава в опытную установку роторного типа

Установка предназначена для отработки параметров получения различных материалов непосредственно из жидких шлаков (щебня, граншлака, шлаковой пемзы и др.), термической стабилизации распадающихся шлаков и утилизации тепла шлаковых расплавов. Установка опробована на предприятиях черной и цветной металлургии [20–23]. Подобная конструкция установки с верхней подачей расплава разработана в ЦНИИчермете им. И. П. Бардина и испытана на Выксунском металлургическом заводе [24]. В Уральском институте металлов разработан способ утилизации

тепла шлака, когда наибольший энергетический потенциал получают на этапе кристаллизации расплава. Затем отбирается тепло в процессе охлаждения сформированного кускового шлака в температурном интервале 250–450 °С. Это так называемое технологическое тепло можно использовать для подогрева дутья к плавильным агрегатам, подогрева шихты и т. д. На последнем этапе отбирается коммунальное тепло с температурой до 100 °С и выше, которое используют для обогрева помещений и других целей [25]. Расчеты теплового баланса показывают, что одна тонна шлакового расплава с температурой 1 500 °С при остывании выделяет ~1,8 ГДж физического тепла. Нетрудно оценить, что при производстве только чугуна и стали в России со шлаками ежегодно теряется более 50 млн ГДж тепловой энергии, что соответствует сжиганию 1,77 млн т условного топлива. В АО «УИМ» разработана и освоена технология кристаллохимической стабилизации (КХС) самораспадающихся шлаков, позволяющая исключить самопроизвольный распад шлака при охлаждении и получить компактный кусковой материал с устойчивой структурой, более пригодный для переработки (дробления, сортировки, извлечения ценных включений). Материал пригоден для последующего использования взамен извести в металлургии, производстве цементов при получении щебня и щебеночных смесей для стройиндустрии. Впервые технология КХС была внедрена на высокоосновных шлаках рафинированного феррохрома на АЗФ (рис. 4) [26]. В качестве стабилизирующей добавки в состав шлака вводили оксиды бора в виде обожженной боратовой руды Индерского месторождения, позднее — борат кальция.



Рис. 4. Вид распавшегося (а) и стабилизированного (б) шлака рафинированного феррохрома АЗФ

Шлаки внепечного рафинирования стали также подвержены силикатному распаду. Эта особенность не только ухудшает санитарно-гигиенические условия работы в цехах, но и создает сложности при транспортировке и хранении продуктов шлакового распада. Частицы шлака легко аэрируются, распространяются на большие территории, загрязняют атмосферу, почву и грунтовые воды, печные шлаки, вывезенные в отвал. Использование бората кальция для их стабилизации оказалось малоэффективным из-за его дороговизны и физических свойств — он производится в виде мелкозернистого материала крупностью 0–1,0 мм. Чтобы исключить потери стабилизатора при подаче в ковш, его требовалось компактировать. Для стабилизации шлака от установок ковш-печь применяли импортную боратовую руду с содержанием оксида бора до 38 %. Стабилизатор подавали непосредственно в У КП или в шлаковозные чаши при сливе шлака из сталеразливочного ковша после разливки стали. В результате шлак приобретал устойчивую структуру УС1, УС2 по ГОСТ 3344-83 и после охлаждения повторял форму приемной емкости (рис. 5). Его перерабатывали совместно с печным шлаком и отдельно, использовали взамен извести в сталеплавильном производстве и как сырье для производства строительных материалов [27].

Анализ современного состояния шлакопереработки показывает, что мощности дробильно-сортировочных установок превышают выход шлаков текущего производства и приводят к уменьшению отвалов. Современные требования экономики и охраны окружающей среды требуют создания и внедрения технологий и оборудования по переработке шлаков в жидком

виде, улучшения качества продукции на этапе первичной переработки. Переработка шлака в жидком виде позволит организовать технологический процесс в высокоэкономичных, экологически безопасных малогабаритных агрегатах, корректировать состав и свойства шлаков, расширить номенклатуру и качество получаемой продукции, создать условия для утилизации тепла расплава и рециклинга продуктов шлакопереработки.



Рис. 5. Вид распадающегося (а) и стабилизированного (б) шлака от установок ковш-печь

Таким образом, к настоящему времени разработаны основные технологические решения по массовой переработке шлаков, что позволяет ставить задачу по полному переводу предприятий черной металлургии на работу без шлаковых отвалов. Наиболее перспективным направлением для ее решения является переработка шлаков в жидком состоянии путем внедрения следующих технологических процессов: переработки шлаковых расплавов в агрегатах барабанного (роторного) типа, сухой грануляции, утилизации тепла шлаков, жидкофазного восстановления металлов, корректировки свойств шлаковых расплавов, стабилизации структуры распадающихся шлаков, сокращения вредных выбросов и др.

Эти процессы обеспечивают снижение экологической нагрузки на окружающую среду, сокращение материальных, энергетических и эксплуатационных затрат, расширение номенклатуры и качества получаемой продукции.

Список источников

1. Смирнов Л. А., Сорокин Ю. В., Снитяновская Н. М. и др. Переработка техногенных отходов. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 607 с.
2. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Смирнов Л. А., Щербаков Е. Н. Вторичная переработка металлургических шлаков // Труды Конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» ТЕХНОГЕН 2019. С. 117–123.
3. Борисов Ю. Н., Панфилов М. И., Коваленко В. Г. и др. Новая технология переработки конвертерных шлаков на ЗСМК // Шлаки черной металлургии. Труды УралНИИЧМ. Т. 29. Свердловск, 1977. С. 107–111.
4. Шаранов М. А., Зайнуллин Л. А., Захарченко Г. Я. Придоменная грануляция шлака и чугуна // Сталь. 1980. № 3. С. 178–180.
5. http://www.vniimt.ru/rus/print.php?p=info_additional&id=26 (дата обращения: 10.12.2019).
6. Агафонов С. А., Путинцев В. А., Стратонович В. Н. Отработка параметров процесса сухой грануляции шлаков низконапорным воздушным потоком // Комплексная переработка шлаков металлургического производства. Свердловск: УралНИИЧМ, 1982. С. 104–110.
7. Смирнов Л. А., Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Мясник А. А. Технологические приемы переработки шлаков в жидком состоянии // Бюллетень «Черная металлургия». 2008. № 7.
8. www.metalinfo.ru (дата обращения: 09.11.2019).
9. Грабеклис А. А., Кожевникова В. А., Долганов Е. А. Эффективность применения пневмокласификации для переработки шлаков от производства марганцевых сплавов // Шлаки черной металлургии. Труды УралНИИЧМ. Т. 32. Свердловск, 1978. С. 107–110.

10. Васильева С. Н., Менаджиева Р. А., Широков А. Ф. и др. Эффективность известкования кислых почв Тюменской области металлургическими шлаками // Шлаки черной металлургии. Труды УралНИИЧМ. Т. 17. Свердловск. С. 43–47.
11. Путинцев В. А., Сорокин Ю. В., Пахтина Н. И. и др. Технология получения шлакофосфатного удобрения // Шлаки черной металлургии, их переработка и использование: Тематич. отраслевой сб. Свердловск: УралНИИЧермет, 1989. С. 87–91.
12. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Кулезнева Л. П. Технологические особенности производства абразивных материалов из металлургических шлаков // Шлаки черной металлургии, их переработка и использование: Тематический отраслевой сб. Свердловск: УралНИИЧМ, 1989. С. 25–29.
13. Демин Б. Л., Щербаков И. И. Типовые технологические решения по переработке твердых металлургических шлаков // Шлаки черной металлургии, их переработка и использование: Тематический отраслевой сб. Свердловск: УралНИИЧМ, 1989. С. 5–14.
14. Школьник Я. Ш., Дерябин А. А., Орнинский Н. В. и др. Освоение технологии производства шлакопемзового гравия // Шлаки черной металлургии, их переработка и использование. Свердловск, 1990. С. 23–28.
15. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Рытвин В. М. Переработка шлаков алюмотермического производства ферросплавов // Расплавы. 2011. № 3. С. 68–73.
16. Фадеев В. И., Островский Я. И., Веселовский И. А. и др. Переработка хромистых шлаков в условиях ОАО «СЗФ» // Труды Всероссийской конференции с элементами школы молодых ученых «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». Екатеринбург, 2009. С. 224–228.
17. Патент RU № 2044712. Установка для переработки металлургических шлаков / Школьник Я. Ш., Демин Б. Л., Сорокин Ю. В. и др. № 5063407/33; заявл. 25.09.1992, опубл. 27.09.95.
18. Патент RU № 2388709. Установка для переработки шлакового расплава и способ переработки шлакового расплава в этой установке // Смирнов Л. А., Демин Б. Л., Сорокин Ю. В. и др. № 2009104883/03; заявл. 12.02.2009; опубл. 10.05.2010.
19. Цао Джидун, Се Лянде. Установка для обработки жидкого сталеплавильного шлака методом применения роторного цилиндра на «Баостил» и их производственные результаты // BaostilOrg. 2001.
20. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Смирнов Л. А., Иванова С. И., Гуленков В. Ю., Волошин Ю. А. Переработка шлаков ЭСПЦ в опытной установке барабанного типа с шаровой насадкой // Сталь. 2012. № 3. С. 70–73.
21. Смирнов Л. А., Леонтьев Л. И., Сорокин Ю. В. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства // Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Техноген — 2012. Екатеринбург, 2012. С. 15–20.
22. Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Щербаков Е. Н. и др. Перспективы применения установок барабанного типа для переработки металлургических шлаков // Металлург. 2015. № 11. С. 31–33.
23. Патент RU № 2513384. Установка для переработки шлака с утилизацией тепла / Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Смирнов Л. А., Щербаков Е. Н. № 2012144468/03; заявл. 18.10.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11.
24. Шакуров А. Г., Школьник Я. Ш., Журавлев В. В. и др. Результаты разработки технологии и оборудования для переработки и стабилизации шлакового расплава в товарный продукт // Черная металлургия. 2014. № 2 (1370). С. 82–86.
25. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Смирнов Л. А., Щербаков Е. Н. Возможность утилизации физического тепла шлака на установках барабанного типа // Труды Конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». ТЕХНОГЕН 2019. С. 41–45.
26. Грабеклис А. А., Демин Б. Л., Кайракбаев С. Н. и др. Новое в технологии кристаллохимической стабилизации шлаков производства рафинированного феррохрома // Сталь. 2010. № 5. С. 78–83.
27. Сорокин Ю. В., Демин Б. Л., Чижикова В. М., Ролдугин И. А., Лавров А. С. Стабилизация самораспадающихся шлаков // Сталь. 2015. № 11. С. 52–56.

References

1. Smirnov L. A., Sorokin Yu. V., Snityanovskaya N. M., Danilov N. I., Eremin A. Yu. *Pererabotka tekhnogennykh othodov* [Processing of industrial waste]. Ekaterinburg, ООО “Availabe at”, 2012, 607 p. (In Russ.).
2. Demin B. L., Sorokin Yu. V., Smirnov L. A., Shcherbakov E. N. *Vtorichnaya pererabotka metallurgicheskikh shlakov* [Recycling of metallurgical slags]. *Trudy kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i konferencii molodykh uchenykh “Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki processov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy” TEHNOGEN 2019* [Proceedings of the Congress of the International Participation Congress and Conference of Young Scientists "Fundamental Research and Applied Development of Processes for the Processing and Utilization of Man-Made Formations" TEHNOGEN 2019], pp. 117–123. (In Russ.).

3. Borisov Yu. N., Panfilov M. I., Kovalenko V. G., Sorokin Yu. V. Novaya tekhnologiya pererabotki konvertornykh shlakov na ZSMK [New technology for processing converter slag at ZSMK]. *Shlaki chernoj metallurgii, Trudy UralNIChM*, vol. 29. Sverdlovsk, 1977, pp. 107–111. (In Russ.).
4. Sharanov M. A., Zajnullin L. A., Zaharchenko G. Ya. Pridomennaya granulyatsiya shlaka i chuguna [Blast furnace granulation of slag and pig iron]. *Stal'*, 1980, no. 3, pp. 178–180. (In Russ.).
5. http://www.vniimt.ru/rus/print.php?p=info_additional&id=26 (accessed 10.12.2019).
6. Agafonov S. A., Putincev V. A., Stratonovich V. N. Otrabotka parametrov processa suhoj granulyatsii shlakov nizkonapornym vozdushnym potokom [Development of parameters for the dry granulation of slag using a low-pressure air flow]. *Kompleksnaya pererabotka shlakov metallurgicheskogo proizvodstva*. Sverdlovsk, UralNIChM, 1982, pp. 104–110. (In Russ.).
7. Smirnov L. A., Sorokin Yu. V., Demin B. L., Myasnik A. A. Tekhnologicheskie priemy pererabotki shlakov v zhidkom sostoyanii [Technological methods of processing slag in a liquid state]. *Byulleten' "Chernaya metallurgiya"*, 2008, no. 7. (In Russ.).
8. <http://www.metalinfo.ru> (accessed 09.11.2019).
9. Grabeklis A. A., Kozhevnikova V. A., Dolganov E. A. Effektivnost' primeneniya pnevmoklassifikatsii dlya pererabotki shlakov ot proizvodstva margancevykh splavov [The effectiveness of using pneumatic classification for processing slag from the production of manganese alloys]. *Shlaki chernoj metallurgii, Trudy UralNIChM*, vol. 32. Sverdlovsk, 1978, pp. 107–110. (In Russ.).
10. Vasil'eva S. N., Menadzhieva R. A., Shirokov A. F. et al. Effektivnost' izvestkovaniya kisl'nykh pochv Tyumenskoj oblasti metallurgicheskimi shlakami [The effectiveness of liming acidic soils in the Tyumen region with metallurgical slag]. *Shlaki chernoj metallurgii, Trudy UralNIChM*, vol. 17. Sverdlovsk, pp. 43–47. (In Russ.).
11. Putincev V. A., Sorokin Yu. V., Pahtina N. I. et al. Tekhnologiya polucheniya shlakofosfatnogo udobreniya [Technology for producing slag-phosphate fertilizer]. *Shlaki chernoj metallurgii, ih pererabotka i ispol'zovanie*. Sverdlovsk, UralNIChM, 1989, pp. 87–91. (In Russ.).
12. Demin B. L., Sorokin Yu. V., Kulezneva L. P. Tekhnologicheskie osobennosti proizvodstva abrazivnykh materialov iz metallurgicheskikh shlakov [Technological features of the production of abrasive materials from metallurgical slags]. *Shlaki chernoj metallurgii, ih pererabotka i ispol'zovanie*. Sverdlovsk, UralNIChM, 1989, pp. 25–29. (In Russ.).
13. Demin B. L., Shcherbakov I. I. Tipovye tekhnologicheskie resheniya po pererabotke tverdykh metallurgicheskikh shlakov [Typical technological solutions for processing solid metallurgical slag]. *Shlaki chernoj metallurgii, ih pererabotka i ispol'zovanie*. Sverdlovsk, UralNIChM, 1989, pp. 5–14. (In Russ.).
14. Shkol'nik Ya. Sh., Deryabin A. A., Orininskij N. V., Agafonov S. A. Osvoenie tekhnologii proizvodstva shlakopemzovogo graviya [Mastering the technology of slag-pebble gravel production]. *Shlaki chernoj metallurgii, ih pererabotka i ispol'zovanie*. Sverdlovsk, 1990, pp. 23–28. (In Russ.).
15. Sorokin Yu. V., Demin B. L., Rytvin V. M. Pererabotka shlakov alyumotermicheskogo proizvodstva ferrosplavov [Recycling of slags from aluminum-thermal production of ferroalloys]. *Rasplavy*, 2011, no. 3, pp. 68–73. (In Russ.).
16. Fadeev V. I., Ostrovskij Ya. I., Veselovskij I. A. et al. Pererabotka hromistyykh shlakov v usloviyakh OAO "SZF". [Processing of chromium slags at OAO SZFM]. *Trudy Vserossiyskoj konferentsii s elementami shkoly molodykh uchenykh "Issledovaniya v oblasti pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy i othodov"*. Ekaterinburg, 2009, pp. 224–228. (In Russ.).
17. Patent RU № 2044712 Ustanovka dlya pererabotki metallurgicheskikh shlakov. [A slag melt processing unit and a method for processing slag melt in this unit]. Shkol'nik Ya. Sh., Demin B. L., Sorokin Yu. V. et al.; Zayavka 5063407/33, 25.09.1992, Publ. 27.09.1995. (In Russ.).
18. Patent RU № 2388709 Ustanovka dlya pererabotki shlakovogo rasplava i sposob pererabotki shlakovogo rasplava v etoj ustanovke [A slag melt processing unit and a method for processing slag melt in this unit]. Smirnov L. A., Demin B. L., Sorokin Yu. V. et al. Zayavka 2009104883/03, 12.02.2009. Opubl. 10.05.2010. (In Russ.).
19. CaoDzhidun, Se Lyande. Ustanovka dlya obrabotki zhidkogo staleplavil'nogo shlaka metodom primeneniya rotornogo cilindra na "Baostil" i ih proizvodstvennye rezul'taty [Installation for processing liquid steelmaking slag using a rotary cylinder at Baosteel and their production results]. BaostilOrg/ 2001. (In Russ.).
20. Sorokin Yu. V., Demin B. L., Smirnov L. A., Ivanica S. I., Gunenkov V. Yu., Voloshin Yu. A. Pererabotka shlakov ESPC v opytnej ustanovke barabannogo tipa s sharovoj nasadkoj [Processing of ESPC slag in a pilot drum-type installation with a ball nozzle]. *Stal'*, 2012, no. 3, pp. 70–73. (In Russ.).
21. Smirnov L. A., Leont'ev L. I., Sorokin Yu. V. Pererabotka i ispol'zovanie tekhnogennykh othodov metallurgicheskogo proizvodstva [Recycling and use of technogenic waste from metallurgical production]. *Trudy mezhdunarodnogo kongressa "Fundamental'nye osnovy tekhnologij pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh othodov" Tekhnogen—2012*. Ekaterinburg, 2012, pp. 15–20. (In Russ.).

22. Demin B. L., Sorokin Yu. V., Shcherbakov E. N. et al. Perspektivy primeneniya ustanovok barabannogo tipa dlya pererabotki metallurgicheskikh shlakov [Prospects for using drum-type installations for processing metallurgical slag]. *Metallurg*, 2015, no. 11, pp. 31–33. (In Russ.).
23. Patent RU № 2513384 Ustanovka dlya pererabotki shlaka s utilizaciej tepla. [Slag recycling plant with heat recovery]. Demin B. L., Sorokin Yu. V., Smirnov L. A., Shcherbakov E. N. Zayavka 2012144468/03 ot 18.10. 2012, Publ. 20.04.2014, Byul. No. 11. (In Russ.).
24. Shakurov A. G., Shkol'nik Ya. Sh., Zhuravlev V. V. et al. Rezul'taty razrabotki tekhnologii i oborudovaniya dlya pererabotki i stabilizatsii shlahkovogo rasplava v tovarnyj product [Results of the development of technology and equipment for processing and stabilizing slag melt into a marketable product]. *Chernaya metallurgiya*, 2014, no. 2 (1370), pp. 82–86. (In Russ.).
25. Sorokin Yu. V., Demin B. L., Smirnov L. A., Shcherbakov E. N. Vozmozhnost' utilizatsii fizicheskogo tepla shlaka na ustanovkah barabannogo tipa [The possibility of utilizing the physical heat of slag in drum-type plants]. *Trudy kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i konferencii molodyh uchenykh "Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki processov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy" TEHNOGEN 2019*, pp. 41–45. (In Russ.).
26. Grabeklis A. A., Demin B. L., Kajrakbaev S. N. et al. Novoe v tekhnologii kristallohimicheskoy stabilizatsii shlakov proizvodstva rafinirovannogo ferrohroma [New in the technology of crystallochemical stabilization of slags from the production of refined ferrochrome]. *Stal'*, 2010, no. 5, pp. 78–83. (In Russ.).
27. Sorokin Yu. V., Demin B. L., Chizhikova V. M., Roldugin I. A., Lavrov A. S. Stabilizatsiya samoraspadayushchihsya shlakov [Stabilization of self-decaying slags]. *Stal'*, 2015, no. 11, pp. 52–56. (In Russ.).

Информация об авторах

Л. А. Смирнов — академик РАН, научный руководитель института;

Б. Л. Демин — кандидат технических наук, исполнительный директор НИЦ.

Information about the authors

L. A. Smirnov — Academician of the Russian Academy of Sciences, Scientific Director of the Institute;

B. L. Demin — PhD (Engineering), Executive Director of the Research Center.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Научная статья
УДК 669.014.2:669.14
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.037

ПРОБЛЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ КАК ЦЕННОГО КОМПОНЕНТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Виктор Сергеевич Михалюк¹, Иван Гундарович Тананаев²

¹ООО «Группа компаний «Энергоинжиниринг»», Екатеринбург, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹viktor.mikhalyuk@yandex.ru

²geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

В статье представлены результаты по выделению из высокоактивных отходов циркония и из оболочек ОЯТ перспективного металла, который широко применяется в различных областях промышленности, в том числе в атомной отрасли

Ключевые слова:

техногенные отходы, высокоактивные отходы, оболочки отработавшего топлива, цирконий

Для цитирования:

Михалюк В. С., Тананаев И. Г. Проблема извлечения циркония как ценного компонента из техногенных радиоактивных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 210–213. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.037.

Original article

THE PROBLEM OF EXTRACTING ZIRCONIUM AS A VALUABLE COMPONENT FROM MAN-MADE RADIOACTIVE WASTE

Viktor S. Mikhalyuk¹, Ivan G. Tananaev²

¹GC “Energoinzhenering”, Yekaterinburg, Russia

²Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹viktor.mikhalyuk@yandex.ru

²geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

The article presents the results of the extraction of zirconium from high-level waste and spent nuclear fuel cladding. Zirconium is a promising metal that is widely used in various industrial fields, including the nuclear industry.

Keywords:

man-made waste, high-level waste, spent fuel cladding, zirconium

For citation:

Mikhalyuk V. S., Tananaev I. G. The problem of extracting zirconium as a valuable component from man-made radioactive waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 210–213. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.037.

Президент РФ В. В. Путин в 2001 г. подписал пакет законов, изменяющих часть 3 статьи 50 Закона «Об охране окружающей природной среды», в котором было впервые законодательно сформулировано понятие «отработавшее ядерное топливо» (ОЯТ) как возобновляемое комплексное сырье, при переработке которого образуются дополнительные ресурсы технически важных металлов. Научное обоснование указанного выше понятия основано на реальном составе ОЯТ. Отметим также, что, в отличие от природных руд, ОЯТ является возобновляемым ресурсом.

В составе ОЯТ находятся такие технически важные металлы, как ⁹⁰Sr и ¹⁴⁷Pm (необходимые для радиационных источников тока; выход при делении U 5,9 %), ¹³³, ¹³⁷Cs (источник ионизирующего излучения; 6,3 %), ⁹⁹Tc (основа катализаторов гидрирования и изомеризации органических соединений и противокоррозионных смесей; 6,11 %), благородные металлы Ru (3,0 %), Rh (0,05 %), Pd (1,4 %),

а также редкоземельные элементы (10 изотопов — от La до Dy — с выходами от 6,5 до 10^{-5} %), составляющие ~30 % от массы всех ОЯТ, РБГ — радиоактивные благородные газы, в том числе Хе и Кг и др. (таблица) [1; 2].

Характеристика текущих ВАО от реактора ВВЭР-400 на РТ-1 [1]

Содержание нуклидов, кг/т	
Pu (60 % Pu-239)	8,5–9,5
Np	0,3–0,5
Am-241,243	0,09
Cm-242,244	0,04
Pd	0,3–1,4
Tc	0,8–0,9
La	0,88
Ce	0,82
Nd	0,32
Pm	0,32
Sm	0,03
Eu	0,01
Tb	$2 \cdot 10^{-5}$
Sr-90 (Бк/т)	$2,4 \cdot 10^5$
Cs-137 (Бк/т)	$3,0 \cdot 10^{15}$

Понимание того, что ОЯТ нельзя рассматривать только как отходы или источник делящихся материалов, возникало еще на заре развития атомной энергетики. Так, первые публикации, касающиеся работ по выделению отдельных продуктов деления из облученного топлива, появились в трудах Второй Женевской международной конференции по мирному использованию атомной энергии (1958 г.) [3]. Здесь в качестве первых важных объектов практического применения, извлекаемых из высокоактивных отходов (ВАО) в процессах репроцессинга ОЯТ, выступили техногенные платиновые металлы. Смысл их выделения из ВАО состоит в том, что предполагаемые объемы их извлечения из техногенных источников могут превысить таковые при добыче из природных запасов [1]. Действительно, величины накопления платиноидов в ОЯТ энергетических реакторах АЭС на одну тонну уран-оксидного отработавшего топлива составляют от ~2 кг Ru, ~0,5 кг Rh и ~1,3 кг Pd в зависимости от степени его выгорания. Нужно учесть, что только в России объем ОЯТ составляет до 100 тыс. тонн.

Кроме текущих ВАО, поступающих при переработке ОЯТ, полезным источником получения ценных радионуклидов могут стать и накопленные радиоактивные отходы, полученные еще в XX в. при выполнении оборонных задач. Так, например, на ФГУП «ПО «Маяк»» многие годы проводится наработка радиоцезия, радиостронция и других нуклидов, востребованных в народном хозяйстве. За рубежом, в Японии, разработана технология извлечения из солевого расплава остеклованных РАО палладия, селена, цезия и циркония [4], а в США ученые из Аргоннской национальной лаборатории исследуют технологию, которая может найти применение для извлечения из ОЯТ редкоземельных элементов [5].

По нашему мнению, еще одним чрезвычайно полезным компонентом, находящимся в составе ОЯТ, является цирконий. Он широко применяется в различных областях техники и технологии, в том числе в атомной промышленности в качестве материала оболочек и конструктивных элементов тепловыделяющих сборок (ТВС), а также для создания различных видов вооружений и военной техники.

Содержание наработанного циркония в одной тонне ОЯТ зависит от типа реактора, глубины выгорания и времени выдержки топлива, составляя от 5 до 13 кг в составе долгоживущего изотопа ^{93}Zr (период полураспада 1,61 млн лет), а также ^{88}Zr (83 сут), ^{95}Zr (64 сут) и ^{89}Zr (78 ч).

Наиболее яркими примерами практического применения циркония, извлеченного из ВАО, являются: изготовление ТВС (с обогащением выше 98 % по изотопу ^{90}Zr), в котором практически

полностью исключается образование долгоживущего изотопа ^{93}Zr [6], а энерговыработка ТВС увеличивается более чем на 5 % [7]; применение β -активного изотопа ^{93}Zr в автономных источниках электрической энергии на основе бета-вольтаического эффекта; использование долгоживущего ^{93}Zr в процессах иммобилизации опасных радионуклидов в минералоподобные матрицы с целью увеличения емкости насыщения ими.

Одним из возможных методов извлечения циркония из азотнокислых ВАО является его выделение в виде осадка молибдата циркония при упаривании рафинатов и обработке кубового остатка перед остекловыванием ВАО [1]. Достигается практически количественное извлечение циркония из раствора, содержащего 250 г/л урана в 3М HNO_3 при введении Cr(VI) при мольном отношении $\text{Cr(VI)}:\text{Zr(IV)} > 1$ в головной экстракционный блок классической структуры с последующей реэкстракцией целевого элемента совместно с технецием [8]. Но значительно большее его количество (около 30 % от массы) содержится в оболочках и конструкционных элементах ТВС в виде сплава Zr-Nb , в котором под действием нейтронного облучения нарабатываются долгоживущие и радиоактивные изотопы ^{93}Zr , ^{92}Nb (34,7 млн лет) и ^{94}Nb (20,3 тыс. лет).

В части будущего использования циркония, выделенного из состава оболочек ОЯТ, может стать разработка и внедрение перспективного хлорного способа удаления из оболочек остатков топлива и высокоактивного ниобия, обогащение целевых изотопов ^{90}Zr до 98 % с последующим разделением изотопов на основе различий в их физических свойствах [9].

Получение в результате упомянутого процесса мало активируемого циркония позволит улучшить эксплуатационные и технологические характеристики ТВС (увеличение более чем на 5 % энерговыработки, улучшение баланса нейтронов, повышение среднего выгорания топлива, увеличение длины топливного цикла), вернуть в промышленный оборот не менее половины обращающегося на рынке металла; ликвидировать зависимость атомной отрасли от импорта циркония, который, согласно отчету Счетной палаты РФ, в период с 2018 по 2020 г. составлял до 85 % [10]; повысить рентабельность процессов переработки ОЯТ и обращения с РАО.

Список источников

1. Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Проблемы ядерного топливного цикла // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2010. Т. LIV, № 3. С. 6–8.
2. Баторшин Г. Ш., Кириллов С. Н., Смирнов И. В., Сарычев Г. А., Тананаев И. Г., Фёдоров О. В., Мясоедов Б. Ф. Комплексное выделение ценных компонентов из техногенных радиоактивных отходов как вариант создания рентабельного ЗЯТЦ // Вопросы радиационной безопасности — И. С. Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева 1958. Доклады советских ученых. Получение и применение изотопов / под общ. ред. акад. Г. В. Курдюмова и чл.-кор. АН СССР И. И. Новикова. М.: Атомиздат, 1959. С. 7–24.
3. <https://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/20/93413>.
4. <https://www.anl.gov/article/argonne-innovations-squeeze-more-out-of-used-nuclear-fuel-and-rare-earth-materials>.
5. Апсэ В. А., Шмелев А. Н., Куликов Г. Г. // Известия вузов. Ядерная энергетика. 1997. № 5. С. 30–35.
6. Троценко Н. М., Чельцов А. Н., Соснин Л. Ю. Исследование процессов синтеза бинарного фторида циркония с повышенной летучестью и термостойкостью // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 316.
7. Пат. РФ / Сытник Л. В., Зильберман Б. Я., Блажева И. В., Шадрин А. Ю., Пузиков Е. А., Голецкий Н. Д., Кухарев Д. Н., Боровиков Е. А., Федоров Ю. С. № 2 454 741, 2012.
8. Пат. РФ. Способ получения высокообогащенных изотопов циркония / Аржаткина О. А., Михалюк В. С., Хомяков С. Г., Чуйков С. Ф. № 2 660 850, 2016.
9. <https://www.mining-portal.ru/publish/vlasti-vspomnili-pro-redkie-metally/>.
10. Отчет о результатах контрольного мероприятия «Оценка эффективности управления государственным фондом недр в 2018–2019 годах и истекшем периоде 2020 года в целях устойчивого обеспечения базовых отраслей экономики страны видами минерального сырья, ресурсы которых недостаточны и обеспечиваются в том числе за счет импорта». С. 14. URL: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/64f/86t1xajzpwu5blnw66q0rieuy094t8oj.pdf>.

References

1. Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Problemy yadernogo toplivnogo tsikla [Problems of the nuclear fuel cycle]. *Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva], 2010, vol. LIV, No. 3, pp. 6–8. (In Russ.).
2. Batoshin G. Sh., Kirillov S. N., Smirnov I. V., Sarichev G. A., Tananaev I. G., Fyodorov O. V., Myasoedov B. F. Kompleksnoe vydelenie tsennykh komponentov iz tekhnogennykh radioaktivnykh otkhodov kak variant sozdaniya rentabel'nogo ZYATs [Comprehensive isolation of valuable components from man-made radioactive waste as an option for creating a cost-effective nuclear power plant]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — I. S. Trudy Vtoroy Mezhdunarodnoy konferentsii po mirnomu ispol'zovaniyu atomnoy energii, Zheneva 1958. Doklady sovetskikh uchennykh. Poluchenie i primeneniye* [Radiation Safety Issues—I. S. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958. Reports of Soviet scientists. Production and application of isotopes]. Moscow, Atomizdat, 1959, pp. 7–24. (In Russ.).
3. <https://www.atomic-energy.ru/news/2019/03/20/93413>.
4. <https://www.anl.gov/article/argonne-innovations-squeeze-more-out-of-used-nuclear-fuel-and-rare-earth-materials>.
5. Apse V. A., Shmelev A. N., Kulikov G. G. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika* [Izvestiya vuzov. Nuclear power engineering], 1997, No. 5, pp. 30–35. (In Russ.).
6. Trotsenko N. M., Chel'tsov A. N., Sosnin L. Yu. Issledovanie protsessov sinteza binarnogo florida tsirkoniya s povyshennoy letuchest'yu i termostoykost'yu [Investigation of the synthesis of binary zirconium fluoride with increased volatility and heat resistance]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2011, no. 10, pp. 316. (In Russ.).
7. Pat. RF. Sytnik L. V., Zil'berman B. Ya., Blazheva I. V., Shadrin A. Yu., Puzikov E. A., Goletskij N. D., Kukharev D. N., Borovikov E. A., Fyodorov Yu. S. No. 2 454 741, 2012.
8. Pat. RF. *Sposob polucheniya vysokookobogashchennykh izotopov tsirkoniya* [Method of obtaining highly enriched zirconium isotopes]. Arzhatkina O. A., Mikhalyuk V. S., Khomyakov S. G., Chuykov S. F. No. 2 660 850, 2016.
9. <https://www.mining-portal.ru/publish/vlasti-vspomnili-pro-redkie-metally/>.
10. Otchet o rezultatah kontrol'nogo meropriyatiya “Ocenka effektivnosti upravleniya gosudarstvennym fondom nedr v 2018–2019 godah i istekshem periode 2020 goda v tselyakh ustojchivogo obespecheniya bazovykh otrasley ekonomiki strany vidami mineral'nogo syr'ya, resursy kotorykh nedostatochny i obespechivayutsya v tom chisle za schet importa” [Report on the results of the control event "Assessment of the effectiveness of the management of the state subsoil fund in 2018–2019 and the future period of 2020 in order to sustainably provide the basic sectors of the country's economy with types of mineral raw materials, the resources of which are insufficient and are provided, among other things, by natural resources import account", p. 14. Available at: <https://ach.gov.ru/upload/iblock/64f/86t1xajzpwu5blnw66q0rieuy094t8oj.pdf>.

Информация об авторах

В. С. Михалюк — научный советник;

И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, заместитель генерального директора ФИЦ КНЦ РАН по научной работе.

Information about the authors

V. S. Mikhalyuk — Scientific Advisor;

I. G. Tananaev — DSc (Chemistry), Deputy CEO FRC KSC RAS.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 09.07.2025; принята к публикации 23.07.2025.

The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 09.07.2025; accepted for publication 23.07.2025.

Научная статья
УДК 669.052
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.038

ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВОГО ШЛАКА ИЗ ИЛЬМЕНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОРЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Владимир Андреевич Кобелев¹, Георгий Александрович Нечкин², Леонид Андреевич Смирнов³

^{1, 2, 3}Акционерное общество «Уральский институт металлов», Екатеринбург, Россия

¹kobelev_va@mail.ru

²ggg3686@gmail.com

³smirnov@uim-stavan.ru

Аннотация

Выполнены лабораторные исследования и расчеты процессов восстановления и плавки ильменитовых концентратов Медведевского, Куранахского и Гремяха-Вырмеского месторождений. Предложена двухстадийная технологическая схема, включающая восстановление ильменито-угольных брикетов в кольцевой печи и плавку горячих металлизированных брикетов в руднотермической печи с получением титанового шлака и чугуна. В результате исследований установлено, что получение брикетов с высокой степенью металлизации в кольцевой печи возможно в результате термообработки при температуре 1 400–1 500 °С в течение 15–30 мин. Применение двухстадийной схемы с предварительным восстановлением в кольцевой печи позволит снизить расход электроэнергии при выплавке титанового шлака из ильменитовых концентратов на 2 200–2 400 кВт·ч/т.

Ключевые слова:

ильменит, уголь, связующее, брикетирование, термообработка, вращающаяся печь, кольцевая печь, металлизация, плавление, руднотермическая печь, шлак, чугун

Для цитирования:

Кобелев В. А., Нечкин Г. А., Смирнов Л. А. Производство титанового шлака из ильменитовых концентратов коренных месторождений Российской Федерации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 214–219. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.038.

Original article

PRODUCTION OF TITANIUM SLAG FROM ILMENITE CONCENTRATES OF RAW DEPOSITS OF THE RUSSIAN FEDERATION

Vladimir A. Kobelev¹, Georgy A. Nechkin², Leonid A. Smirnov³

^{1, 2, 3}Ural Institute of Metals, Yekaterinburg, Russia

¹kobelev_va@mail.ru

²ggg3686@gmail.com

³smirnov@uim-stavan.ru

Abstract

Laboratory studies and calculations of the processes of reduction and smelting of ilmenite concentrates of the Medvedevskoe, Kuranakhskoe and Gremyakh-Vyrmeskoe deposits were carried out. A two-stage process flow chart is proposed, including the reduction of ilmenite-coal briquettes in a ring furnace and the smelting of hot metallized briquettes in an ore-thermal furnace to produce titanium slag and cast iron. As a result of the studies, it was found that the production of briquettes with a high degree of metallization in a ring furnace is possible as a result of heat treatment at a temperature of 1400–1500 °C for 15–30 minutes. The use of a two-stage scheme with preliminary reduction in a ring furnace reduces energy consumption during the smelting of titanium slag from ilmenite concentrates by 2200–2400 kW·h/t.

Keywords:

ilmenite, coal, binder, briquetting, heat treatment, rotary kiln, ring kiln, metallization, melting, ore-thermal furnace, slag, cast iron

For citation:

Kobelev V. A., Nechkin G. A., Smirnov L. A. Production of titanium slag from ilmenite concentrates of raw deposits of the Russian Federation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 214–219. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.038.

В настоящее время уровень потребления диоксида титана в России соответствует 0,4 кг на душу населения, в индустриально развитых странах этот показатель составляет 4 кг, что для России соответствует годовой потребности в количестве 600 тыс. т. Основным сырьем для производства

диоксида титана является титановый шлак, производимый в руднотермических печах из ильменитового концентрата. Общее мировое производство ильменитового концентрата составляет 7,6–8,0 млн т/год, из них более 90 % используется для получения пигментного диоксида титана, остальное — для производства металлического титана [1].

Ильменитовые концентраты являются основным сырьем для производства оксида титана, а в РФ ильменитовые концентраты из руд коренных месторождений в настоящее время используются в ограниченном объеме. В РФ на различной стадии разработки находятся несколько ильменитовых месторождений коренного типа [2; 3]. Освоено и производится ильменитовый концентрат Куранахского месторождения, подготовлено к освоению Медведевское месторождение (Челябинская обл.) и месторождение Гремяха-Вырмес (Мурманская обл.) [4; 5]. Химический состав ильменитовых концентратов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ильменитовых концентратов, мас. %

Месторождение	Элементы, оксиды										
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃
Куранахское	32,47	36,66	5,68	51,20	0,08	1,52	1,56	0,10	2,36	0,49	0,06
Медведевское	34,20	34,35	10,68	47,66	0,38	2,88	1,27	0,46	0,45	0,96	0,26
Гремяха-Вырмес	34,77	40,80	4,22	46,75	0,07	2,62	1,27	0,10	2,60	0,55	0,26

Куранахский ильменитовый концентрат, по сравнению с медведевским и гремяха-вырмесским, имеет более высокое содержание оксида титана и более низкое оксидов железа. Диоксид титана из титанового шлака производят в основном двумя способами: хлорным и сульфатным, и каждый способ предъявляет жесткие требования по содержанию в шлаке вредных примесей.

Титановый шлак производят в руднотермической электропечи путем углетермического восстановления оксидов железа и разделения жидкого металла и шлака. Процесс плавки периодический и включает загрузку шихты (ильменит и уголь), нагрев, восстановление железа, получение первичного шлака, доводка шлака, отстой с отделением металла, перегрев шлака и выпуск продуктов плавки. В этой технологии основным недостатком является восстановление оксидов железа в руднотермической печи за счет электроэнергии. Высокие температуры в печи приводят к преждевременному плавлению шихты с образованием высокожелезистого шлака, который вскипает и вынуждает останавливать нагрев. Чем выше содержание железа в ильменитовом концентрате, тем дольше длится плавка и выше расход электроэнергии. По данным работы [6] расход электроэнергии при маложелезистых концентратах составляет $7,8 \cdot 10^6$ кДж/т, а при высокожелезистых — $14,3 \cdot 10^6$ кДж/т шлака.

В целях устранения этого недостатка в разных странах используется двухстадийная технология переработки ильменитового концентрата. Процесс восстановления железа выделен в отдельную стадию и производится в отдельном агрегате, где тепловые затраты компенсируются за счет горения природного газа и продуктов восстановления железа. Углетермическое восстановление железа осуществляется при высокой температуре в твердом состоянии. Основные агрегаты для восстановления: трубчатые вращающиеся и кольцевые печи.

Металлизация ильменитовых концентратов во вращающихся печах требует их окускования, т. к. значительный пылеунос тонких фракций снижает технико-экономические показатели процесса. Узкофракционный состав ильменитовых концентратов также затрудняет производство прочных брикетов. При термообработке ильменитовых брикетов в пересыпающемся слое во вращающейся печи предъявляются высокие требования к их механической и термической прочности. В связи с этим важным элементом технологии является выбор связующего вещества при брикетировании.

Восстановление брикетов в неподвижном слое в кольцевой печи не предъявляет высоких требований к их прочности: брикеты должны выдерживать транспортировку и загрузку в печь без разрушения. В качестве вяжущих материалов при производстве брикетов для кольцевой

печи можно использовать «Полипласт», крахмал и мелассу. «Полипласт» содержит щелочи и серу, что также негативно отражается на составе титанового шлака. Крахмал и меласса не вносят в шихту вредных примесей, и их применение предпочтительно, но требуют дополнительной операции сушки перед использованием. Меласса имеет более низкую цену и ее следует рассматривать в качестве основного связующего вещества при производстве брикетов для кольцевой печи.

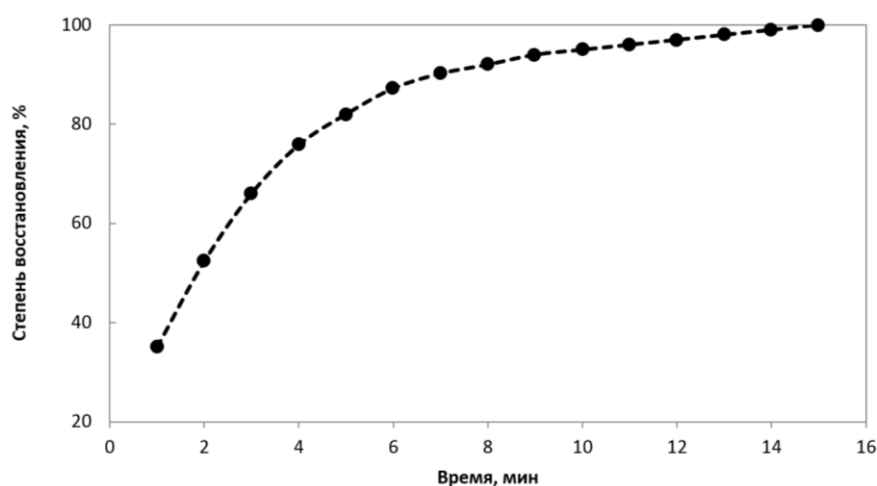
В качестве восстановителя железа в ильменитовых концентратах целесообразно использовать малозольный и малосернистый антрацит. При производстве брикетов антрацит измельчают, дозируют в необходимом количестве в шихту, перемешивают с ильменитом и связующим и брикетируют в валковом брикет-прессе.

Основным недостатком восстановления ильменита в трубчатой вращающейся печи является низкая скорость нагрева материала. Повышение скорости нагрева в условиях трубчатой печи не представляется возможным из-за высокого теплотребления восстановительных процессов и условий теплообмена.

Обязательным условием при углестермическом восстановлении ильменита является высокое содержание оксида углерода в газовой фазе. Отопление трубчатой вращающейся печи природным газом не позволяет регулировать содержание CO, а высокое содержание окислительных газов (O_2 , CO_2 и H_2O) определяет окислительный по отношению к металлическому железу характер газовой фазы. Таким образом, во вращающейся печи трудно достичь высокой степени восстановления железа в пересыпающемся слое, и брикетирование ильменита является обязательным условием. Внутри брикета при наличии углерода можно создать условия получения металлического железа даже при окислительном характере газовой фазы в трубчатой печи. Для защиты от вторичного окисления расход твердого восстановителя в шихту в этом процессе должен быть увеличен на 30–50 %.

Процесс металлизации в кольцевой печи не имеет указанных выше недостатков и характеризуется высокой температурой и высокой скоростью нагрева брикетов в монослое. Преимущественно радиационный характер нагрева уменьшает контакт брикетов с газовой фазой, при этом над слоем образуется защитный слой газа с высоким содержанием CO.

Лабораторные исследования металлизации ильменита по режиму кольцевой печи подтвердили эффективность этой технологии для первой стадии получения титанового шлака. В процессе исследования брикеты загружали в разогретую до 1 500 °С печь, выдерживали определенное время, вынимали и закачивали. Химическим анализом определяли степень восстановления железа. Результаты исследования кинетики восстановления ильменито-угольных брикетов приведены на рисунке.



Кинетика восстановления ильменито-угольных брикетов
из медведевского концентрата при 1 500 °С по режиму кольцевой печи

Процесс углестермического восстановления железа в кольцевой печи при максимальной температуре протекает очень быстро: степень восстановления 90 % достигается за 3–7 мин. Выполнен расчет теплового и материального балансов процесса углестермического восстановления брикетов. Химический состав металлизированных брикетов приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав металлизированных брикетов

Элементы, оксиды	Концентраты		
	куранахский	медведевский	гремяха-вырмеский
TiO ₂	55,67	52,57	51,30
Fe _{мет}	32,68	35,09	35,49
FeO	3,41	3,40	3,43
SiO ₂	1,95	3,50	3,19
Al ₂ O ₃	1,87	1,59	1,58
CaO	0,11	0,51	0,11
MgO	2,57	0,50	2,86
MnO	0,53	1,05	0,61
Cr ₂ O ₃	0,07	0,28	0,28
V ₂ O ₅	0,09	0,42	0,08
C	0,70	0,73	0,71

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что получение брикетов с высокой степенью металлизации в кольцевой печи возможно при реализации режима термообработки, обеспечивающего быстрый нагрев до температуры 1 400–1 500 °С. Цикл термообработки брикетов в кольцевой печи, в зависимости от состава ильменитового концентрата, может составлять 15–30 мин, включая стадии загрузки, нагрева, обжига, охлаждения и выгрузки.

При использовании горячих металлизированных брикетов в руднотермической плавке значительно сокращается продолжительность плавки и расход электроэнергии на производство титанового шлака. Если при выплавке титанового шлака из малышевского ильменитового концентрата по одностадийной схеме расход электроэнергии составляет 2 000 кВт·ч/т шлака, то использование куранахского, медведевского и гремяха-вырмеского ильменитовых концентратов приведет к увеличению расхода электроэнергии до 4 000–5 000 кВт·ч/т. Переход на двухстадийную схему с предварительным восстановлением в кольцевой печи позволит снизить расход электроэнергии при выплавке титанового шлака из медведевского ильменитового концентрата на 2 200–2 400 кВт·ч/т. Это позволит ильменитовым концентратам коренных месторождений конкурировать с ильменитами россыпных месторождений при производстве титанового шлака.

По двухстадийной схеме произведены расчеты теплового и материального балансов производства титанового шлака в руднотермической печи из ильменитовых концентратов Куранахского, Медведевского и Гремяха-Вырмеского месторождений. Химический состав титанового шлака и чугуна из разных ильменитовых концентратов приведен в табл. 3. Шлаки по содержанию оксида титана удовлетворяют техническим требованиям для переработки по хлорной технологии. Шлаки из куранахского и гремяха-вырмеского концентратов не удовлетворяют требованиям хлорной технологии по содержанию MgO.

Полученные из ильменитовых концентратов чугуны требуют дополнительной обработки по удалению серы и, возможно, фосфора. Сера в металл поступает преимущественно с антрацитом, а фосфор, вероятно, присутствует в концентрате Гремяха-Вырмес.

Заключение

Выполнены лабораторные исследования и расчеты процессов восстановления и плавки ильменитовых концентратов Куранахского, Медведевского и Гремяха-Вырмеского месторождений.

Предложена двухстадийная технологическая схема, включающая восстановление ильменито-угольных брикетов в кольцевой печи и плавку горячих металлизированных брикетов в руднотермической печи с получением титанового шлака и чугуна.

Таблица 3

Химический состав титанового шлака и металла из ильменитовых концентратов, %

Продукты плавки	Требования хлорной технологии, %	Ильменитовые концентраты		
		куранахский	медведевский	гремяха-вырмеский
Шлак				
TiO ₂	80–93	84,66	84,59	82,32
FeO	Не более 5,0	5,29	5,58	5,62
SiO ₂	Не более 4,0	1,81	3,45	3,13
Al ₂ O ₃	Не более 4,5	2,90	2,61	2,58
CaO	Не более 1,0	0,18	0,84	0,19
MgO	Не более 1,5	3,99	0,82	4,68
MnO	Не более 2,0	0,41	0,87	0,50
Cr ₂ O ₃	Не более 3,0	0,05	0,23	0,23
V ₂ O ₅	Не более 0,43	0,07	0,34	0,06
Выход шлака, %	—	66,7	63,3	63,3
Металл				
C		0,53	0,41	0,55
Ti		0,47	0,39	0,44
Mn		0,64	1,16	0,66
Si		0,72	0,85	0,68
Cr		0,07	0,27	0,27
V		0,07	0,32	0,06
Выход металла, %		33,3	36,7	36,7

В результате исследований установлено, что получение брикетов с высокой степенью металлизации в кольцевой печи возможно в результате термообработки при температуре 1 400–1 500 °С в течение 15–30 мин.

Переход на двухстадийную схему с предварительным восстановлением в кольцевой печи позволит снизить расход электроэнергии при выплавке титанового шлака из медведевского ильменитового концентрата на 2 200–2 400 кВт·ч/т.

Шлаки по содержанию оксида титана удовлетворяют техническим требованиям для переработки по хлорной технологии. Шлаки из куранахского и гремяха-вырмеского концентратов не удовлетворяют требованиям хлорной технологии по содержанию MgO.

Полученные из ильменитовых концентратов металлы требуют дополнительной обработки по удалению серы и, возможно, фосфора.

Список источников

1. Левицкий Д. В., Савицкий В. Н. Особенности российского рынка титана // Лакокрасочные материалы и их применение. 2004. № 7. С. 2–3.
2. Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. ФГУП ВИМС, М.: 2005. 104 с.
3. Смирнов Л. А., Тигунов Л. П., Масловский П. А. и др. Куранахское ильменит-титаномagnetитовое месторождение. Екатеринбург, УрО РАН. 2004. 310 с.
4. Кобелев В. А., Смирнов Л. А., Зуев А. Г., Прудской В. В. Комплексная переработки коллективного титаномagnetитового концентрата Медведевского месторождения // Новые технологии и материалы в металлургии. АО «Уральский институт металлов». Екатеринбург, 2015. С. 15–18.

5. Попов В. А., Серегин П. С., Цемехман Л. Ш., Барсегян В. В. Переработка титаносодержащих концентратов месторождения Юго-Восточная Гремяха // Цветные металлы. 2009. № 9.
6. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. Титан. М.: Metallurgy, 1983. 550 с.

References

1. Levitsky D. V., Savitsky V. N. Features of the Russian titanium market. *Paints and varnishes and their application*, 2004, No. 7, pp. 2–3. (In Russ.).
2. Tiginov L. P., Bykhovskiy L. Z., Zubkov L. B. *Titanium ores of Russia: status and development prospects*. FSUE VIMS. Moscow, 2005, 104 p. (In Russ.).
3. Smirnov L. A., Tiginov L. P., Maslovsky P. A. et al. *Kuranakhskoe ilmenite-titanomagnetite deposit*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2004, 310 p. (In Russ.).
4. Kobelev V. A., Smirnov L. A., Zuev A. G., Prudskoy V. V. Integrated processing of collective titanomagnetite concentrate of the Medvedevskoye deposit. In the collection of scientific papers. *New technologies and materials in metallurgy*. JSC "Ural Institute of Metals". Ekaterinburg, 2015, pp. 15–18. (In Russ.).
5. Popov V. A., Seregin P. S., Tsemekhman L. Sh., Barseganyan V. V. Processing of titanium-containing concentrates of the Yugo-Vostochnaya Gremyakh deposit. *Non-ferrous metals*, 2009, No. 9. (In Russ.).
6. Garmata V. A., Petrunko A. N., Galitsky N. V., Olesov Yu. G., Sandler R. A. *Titan*. Moscow, Metallurgy, 1983, 550 p. (In Russ.).

Информация об авторах

В. А. Кобелев — кандидат технических наук, исполнительный директор НИЦ;
Г. А. Нечкин — кандидат технических наук, исполнительный директор НИЦ;
Л. А. Смирнов — академик РАН, научный руководитель.

Information about the authors

V. A. Kobelev — PhD (Engineering), Executive Director of the Research Center;
G. A. Nechkin — PhD (Engineering), Executive Director of the Research Center;
L. A. Smirnov — Academician of the Russian Academy of Sciences, Scientific Director for the Institute.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 09.07.2025; принята к публикации 23.07.2025.
The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 09.07.2025; accepted for publication 23.07.2025.

Научная статья
УДК 669.296
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039

РАЗРАБОТКА, ОСВОЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОГО

**Лидия Владимировна Раскина¹, Артур Тальгатович Касимов²,
Светлана Валерьевна Банаева³, Михаил Георгиевич Штуца⁴**

^{1–4}Акционерное общество «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ), Глазов, Россия

¹LVRaskina@rosatom.ru

²ATKasimov@rosatom.ru

³SVBanaeva@rosatom.ru

⁴MGShuttsa@rosatom.ru

Аннотация

С целью аналитического сопровождения технологии получения порошка циркония натриетермического (ПЦрН) и с учетом современного приборного и материального оснащения аналитических лабораторий разработаны и освоены альтернативные методы контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора), удовлетворяющие современным приборным методам в аналитической химии. Разработаны и аттестованы методики измерений примесного состава. Обеспечен полноценный и достоверный контроль примесей ПЦрН, полностью удовлетворяющий требованиям предприятий-заказчиков. Методики аналитического контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора) внедрены в ТУ 48-4-376-76.

Ключевые слова:

цирконий, порошок циркония, порошок циркония натриетермический, ПЦрН, аналитический контроль, химический состав, элементный состав

Благодарности:

статья выполнена при участии Центральной заводской лаборатории АО ЧМЗ и Центральной научно-исследовательской лаборатории АО ЧМЗ.

Для цитирования:

Разработка, освоение и внедрение современных методов аналитического контроля порошка циркония натриетермического / Л. В. Раскина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 220–224. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039.

Original article

DEVELOPMENT, MASTERING AND IMPLEMENTATION OF MODERN METHODS FOR ANALYTICAL CONTROL OF SODIUM-TERMIC ZIRCONIUM POWDER

Lidia V. Raskina¹, Artur T. Kasimov², Svetlana V. Banaeva³, Mikhail G. Shutsa⁴

^{1–4}Joint Stock Company Chepetsk Mechanical Plant (CMP JSC), Glazov, Russia

¹LVRaskina@rosatom.ru

²ATKasimov@rosatom.ru

³SVBanaeva@rosatom.ru

⁴MGShutsa@rosatom.ru

Abstract

In order to provide analytical support for the sodium-termic zirconium powder (PZrN) technology, and taking into account the modern laboratory's equipment and materials, alternative methods for monitoring impurities (hydrogen, carbon, fluorine, chlorine) have been developed and mastered, which meet modern requirements for analytical chemistry. Measurement methods for impurity composition have been developed and certified. A full-fledged and reliable control of PZrN impurities has been provided, which fully meets the requirements of customer enterprises. Methods of analytical control of impurities (hydrogen, carbon, fluorine, chlorine) were implemented in TU 48-4-376-76.

Keywords:

zirconium, zirconium powder, zirconium powder sodium-termic, PZrN, analytical control, chemical composition, elemental composition

Acknowledgments:

The article was prepared with the participation of the Central Factory Laboratory of Joint Stock Company Cherepovets Mechanical Plant and Central Research Laboratory of Joint Stock Company Cherepovets Mechanical Plant.

For citation:

Development, mastering and implementation of modern methods for analytical control of sodium-thermic zirconium powder / L. V. Raskina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 220–224. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039.

Введение

Донецкий химико-металлургический завод (ДХМЗ) до распада СССР осуществлял производство и поставку натриетермических порошков циркония по ТУ 48-4-376-76 [1].

Приведенные в данных технических условиях аналитические методы контроля 1970-х гг. не всегда могут быть реализованы в современных лабораториях из-за отсутствия необходимых материалов, оборудования или реактивов, а также в связи с появлением и переходом на более современные методы контроля: ионная хроматография, инфракрасно-абсорбционный метод, высокотемпературная экстракция, рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), атомно-адсорбционный и атомно-эмиссионный методы, масс-спектрометрия и другие.

В АО «Чепецкий механический завод» был проведен комплекс научно-исследовательских работ по получению натриетермического порошка циркония. Методом натриетермического восстановления циркония из фторцирконата калия производства АО ЧМЗ с последующей обработкой реакционной массы получены образцы мелкодисперсного порошка циркония, которые соответствовали ТУ 48-4-376-76.

Целью настоящей работы является разработка и внедрение альтернативных методов аналитического контроля химического состава порошка циркония натриетермического (ПЦрН) с использованием современного приборного оснащения и подходов к аналитическому контролю.

Практическая значимость проведенной работы заключается в предложенных методических и практических подходах в аналитическом сопровождении технологии получения порошка циркония натриетермического и внедрения их в ТУ 48-4-376-76.

Методы проведения анализов

В результате аналитического обзора современных методов контроля химического состава металлических порошков, были выбраны для ПЦрН следующие методы: метод высокотемпературной экстракции при определении содержания водорода; метод инфракрасно-абсорбционный при определении содержания углерода; метод потенциометрический с ионоселективным электродом и ионохроматографический метод при определении содержания фтора; фотометрический и ионохроматографический методы при определении содержания хлора.

При определении содержания водорода был задействован метод высокотемпературной экстракции из расплава в поток инертного газа-носителя, так как регламентированный ТУ 48-4-376-76 метод вакуум-нагрева не использовался ввиду сложности аппаратного оформления и низкой производительности. Были проведены успешные испытания и набраны статистические данные на газоанализаторах фирмы LECO (TCH-600, RHEN-602). Сущность метода заключается в плавлении образца в графитовом тигле в присутствии плавня в потоке инертного газа-носителя, последующем экстрагировании водорода из расплава в газовую фазу и определении его термокондуктометрическим детектором по теплопроводности газовой смеси либо инфракрасным детектором по поглощению излучения молекулами воды после конверсии водорода. Метод обладает высокой производительностью и широко применим для анализа общего водорода в образцах, изготовленных из сталей, тугоплавких металлов (в том числе циркония) и их сплавов.

При определении содержания углерода использовали инфракрасно-абсорбционный метод ввиду того, что метод окислительного плавления в вакууме по ТУ 48-4-376-76 также сложен в плане аппаратного оформления и характеризуется низкой производительностью. Метод основан на сжигании навески анализируемого материала в керамическом тигле в токе кислорода в присутствии плавня в высокочастотной индукционной печи при температуре около 1 700 °С и определении количества образовавшейся двуокиси углерода путем измерения поглощенной ею инфракрасной радиации. Испытания инфракрасно-абсорбционного метода проводили на газоанализаторах фирмы LECO (C-600, CS200); набраны удовлетворительные статистические данные. Метод характеризуется высокой производительностью и широко используется для анализа углерода в образцах металлов и сплавов.

В связи с ограничениями при работе с азотнокислым торием, определение фтора (водорастворимого) по ТУ 48-4-376-76 титриметрическим методом (с применением на постоянной основе азотнокислого тория) в лаборатории не представляется возможным. На пробах ПЦрН были проведены сличительные испытания метода титриметрического с торием азотнокислым (имеющимся в небольших количествах в арсенале лаборатории), приведенным в ТУ 48-4-376-76, с ионохроматографическим и потенциометрическим (с фторселективным электродом) методами [2; 3]. Результаты испытаний показали хорошую воспроизводимость результатов титриметрического метода и методов, предложенных в качестве альтернативных. Была поставлена задача разработать методику определения массовой доли фтора (водорастворимого) потенциометрическим методом с ион-селективным электродом в порошке циркония натриетермическом, а также расширить методику с методом ионной хроматографии на ПЦрН.

При определении содержания хлора (водорастворимого) в ТУ 48-4-376-76 регламентирован визуально-нефелометрический метод (интенсивность опалесценции раствора), который не обладает достаточной точностью результата для малых концентраций, в виду разной чувствительности глаза исполнителя. Наиболее точными методами анализа хлора (водорастворимого) в ПЦрН, доступными в лаборатории, стали фотометрический и ионохроматографический. Набор статистических данных показал хорошую воспроизводимость результатов анализов проб ПЦрН и послужил основанием к разработке методики определения массовой доли хлора (водорастворимого) фотометрическим методом.

На основании проведенных испытаний современные методы контроля подтвердили возможность их использования в качестве альтернативных методов при анализе натриетермического порошка циркония на соответствие ТУ 48-4-376-76.

Результаты испытаний

Таким образом, на предприятии были разработаны методики измерений: 1) массовой доли водорода в тугоплавких металлах с повышенным его содержанием: цирконии, гафнии, титане, ниобии, тантале и др., сплавах на их основе, порошках (в том числе цирконии натриетермическом) с диапазоном измеряемой массовой доли водорода от 0,01 до 1,0 % [4]; 2) массовой доли углерода в тугоплавких соединениях (карбидах, боридах, нитридах, оксидах) тугоплавких металлов: циркония, гафния, титана и др., а также непосредственно в тугоплавких металлах с повышенным содержанием углерода (в том числе цирконии натриетермическом) с диапазоном измеряемой массовой доли общего углерода от 0,01 до 25,0 % [5]; 3) массовой доли фтора (водорастворимого) в металлических порошках — в порошке циркония натриетермическом, порошке циркония кальциетермическом и порошках других металлов потенциометрическим методом с ионселективным электродом с диапазоном измеряемой массовой доли фтора от 0,005 до 0,1 % [6]; 4) массовой доли хлора (водорастворимого) в металлических порошках — в порошке циркония натриетермическом, порошке циркония кальциетермическом и порошках других металлов турбидиметрическим методом с диапазоном измеряемой массовой доли хлора от 0,001 до 0,005 % [7].

Диапазоны измерений примесей (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора) в МВИ, значения относительных характеристик погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице.

Диапазоны измерений (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора), значения относительных характеристик погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Показатель/МВИ	Диапазон измеряемой массовой доли, %	Характеристика			Доверительные границы* суммарной погрешности, при $n = 2$, $\pm\delta$
		сходимости, $\sigma_{сх} (\delta)$	неисключенной систематической погрешности, $\pm\Theta$	правильности, $\pm\delta_c$	
Водород / МВИ 08-266-2023	От 0,01 до 1,0 включительно	0,05	0,24	0,18	0,25
Углерод / МВИ 08-264-2022	От 0,01 до 0,1 включительно	0,13	0,32	0,24	0,36
	От 0,1 до 1,0 включительно	0,045	0,25	0,18	0,25
	» 1 » 25 »	0,010	0,24	0,17	0,24
Фтор (водорастворимый) / МВИ 08-267-2023	От 0,005 до 0,1 включительно	0,14	0,21	0,09	0,29
Хлор (водорастворимый) / МВИ 08-265-2023	От 0,001 до 0,005 включительно	0,20	0,23	0,10	0,30

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

В 2023 г. данные альтернативные методы контроля примесного состава ПЦрН (водорода, углерода, фтора, хлора) были внесены в ТУ 48-4-376-76 (изменение № 1–9): МВИ 08-264-2022. Углерод. Методика измерений в тугоплавких соединениях инфракрасно-абсорбционным методом; МВИ 08-265-2023. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли хлора; МВИ 08-266-2023. Водород. Методика определения повышенных содержаний в тугоплавких металлах методом высокотемпературной экстракции; МВИ 08-267-2023. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли фтора.

Выводы

С целью аналитического сопровождения технологии получения ПЦрН разработаны и освоены современные альтернативные методы контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора), удовлетворяющие современным приборным методам в аналитической химии. Разработаны и аттестованы методики измерений примесного состава. Обеспечен полноценный и достоверный контроль примесей ПЦрН, полностью удовлетворяющий требованиям предприятий-заказчиков. Методики измерений примесей (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора) в порошке циркония натриетермическом внедрены в ТУ 48-4-376-76 (изменение № 1–10) в качестве альтернативных методов контроля.

Список источников

1. Министерство цветной металлургии СССР. Порошок циркония натриетермический: Технические условия ТУ 48-4-376-76, 1976. 55 с.
2. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений. Л.: Издательство «Химия», 1966. 219 с.
3. Аналитическая химия фтора / Н. С. Николаев [и др.]. М.: Издательство «Наука», 1970. 197 с.
4. Касимов А. Т., Нагорных Т. В., Банаева С. В. Водород. Методика определения повышенных содержаний в тугоплавких металлах методом высокотемпературной экстракции // Методика МВИ 08-266-2023. 2023.
5. Касимов А. Т., Банаева С. В. Углерод. Методика измерений в тугоплавких соединениях инфракрасно-абсорбционным методом // Методика МВИ 08-264-2022. 2022.
6. Раскина Л. В., Банаева С. В. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли фтора // Методика МВИ 08-267-2023. 2023.

7. Раскина Л. В., Банаева С. В. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли хлора // Методика МВИ 08-265-2023. 2023.

References

1. Ministerstvo cvetnoj metallurgii SSSR. Poroshok cirkoniya natrietermicheskij. Tekhnicheskie usloviya TU 48-4-376-76 [Ministry of Non-Ferrous Metallurgy. Zirconium powder sodium-thermal. Technical specifications TU 48-4-376-76], 1976, 55 p.
2. Kiseleva E. K. *Analiz ftorsoderzhashchih soedinenij* [Analysis of fluorinated compounds]. Leningrad, Izdatel'stvo "Himiya", 1966, 219 p. (In Russ.).
3. Nikolaev N. S., Suvorova S. N., Gurovich E. I., Peka I., Korchemnaya E. K. *Analiticheskaya himiya ftora* [Analytical chemistry of fluorine]. Moscow, Izdatel'stvo "Nauka", 1970, 197 p. (In Russ.).
4. Kasimov A. T., Banaeva S. V. Hydrogen. Method for determining elevated levels of refractory metals using high-temperature extraction. Method MVI 08-266-2023, 2023. (In Russ., unpublished).
5. Kasimov A. T., Banaeva S. V. Carbon. Measurement method for refractory compounds using the infrared absorption method. Method MVI 08-264-2022, 2022. (In Russ., unpublished).
6. Raskina L. V., Banaeva S. V. Metal powders. The method of measuring the mass fraction of fluorine. Method MVI 08-267-2023, 2023. (In Russ., unpublished).
7. Raskina L.V., Banaeva S.V. Metal powders. The method of measuring the mass fraction of chlorine. Method MVI 08-265-2023, 2023. (In Russ., unpublished).

Информация об авторах

Л. В. Раскина — инженер-исследователь;

А. Т. Касимов — инженер лаборатории;

С. В. Банаева — начальник ЦЗЛ;

М. Г. Штуца — доктор технических наук, заместитель технического директора, руководитель проекта по перспективной продукции.

Information about the authors

L. V. Raskina — Research Engineer;

A. T. Kasimov — Laboratory Engineer;

S. V. Banaeva — Director of Central Factory Laboratory;

M. G. Shtutsa — DSc (Engineering), Deputy Technical Director, Project Manager for Advanced Products.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 544.623
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.040

СИНТЕЗ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТИТАНИТА CaTiSiO_5

Галина Борисовна Куншина¹, Ирина Витальевна Бочарова²,
Екатерина Сергеевна Щукина³, Лидия Георгиевна Герасимова⁴

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

²i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

³e.shchukina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

⁴l.gerasimova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

Аннотация

Представлены результаты синтеза из оксалатного прекурсора литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) с использованием в качестве исходного компонента гидроксида титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$, полученного из титанита CaTiSiO_5 . Значения удельной ионной проводимости LATP при комнатной температуре, измеренные методом импедансной спектроскопии, составляли $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см, что соответствует значениям для твердых электролитов указанного состава. Изучена температурная зависимость ионной проводимости LATP в интервале 25–150 °С и определена энергия активации проводимости (0,23 эВ). Основываясь на электрохимических характеристиках, делается вывод, что синтезированные твердые электролиты являются перспективными материалами для твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова:

титанит, гидроксид титана, литийпроводящие твердые электролиты, синтез, ионная проводимость

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0056.

Для цитирования:

Синтез литийпроводящего твердого электролита $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с использованием гидроксида титана, полученного из титанита CaTiSiO_5 / Г. Б. Куншина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 225–231. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.040.

Original article

SYNTHESIS OF LITHIUM CONDUCTING SOLID ELECTROLYTE $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ USING TITANIUM HYDROXIDE OBTAINED FROM CaTiSiO_5 TITANITE

Galina B. Kunshina¹, Irina V. Bocharova², Ekaterina S. Shchukina³, Lidiya G. Gerasimova⁴

^{1–4} Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

²i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

³e.shchukina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

⁴l.gerasimova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

Abstract

The results of the synthesis of lithium-conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) from an oxalate precursor using titanium hydroxide $\text{TiO}(\text{OH})_2$ as the initial component are presented. It is obtained from titanite CaTiSiO_5 . The specific ionic conductivity values of LATP at room temperature measured by impedance spectroscopy were $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm. This corresponds to the values for solid electrolytes of the specified composition. The temperature dependence of LATP ionic conductivity was studied in the range of 25–150 °C, and the activation energy for conductivity was determined (0.23 eV). Based on the electrochemical characteristics, synthesized solid electrolytes are promising materials for solid-state lithium-ion batteries.

Keywords:

titanite, titanium hydroxide, lithium-conducting solid electrolytes, synthesis, ionic conductivity

Funding:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0056.

For citation:

Synthesis of lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ using titanium hydroxide obtained from CaTiSiO_5 titanite / G. B. Kunshina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 225–231. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.040.

В последнее десятилетие замещенные титанофосфаты лития $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ интенсивно изучаются в качестве литийпроводящих твердых электролитов с целью использования их в мембранах, композитных электродах и электролитах, в твердотельных электрохимических устройствах [1]. Мы разработали способ синтеза твердого электролита состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON с высокой Li-ионной проводимостью с использованием стандартных реактивов марок «хч» и «осч» [2].

В настоящее время мы последовательно изучаем возможность использования для синтеза твердых электролитов с литий-ионной проводимостью технологических прекурсоров в качестве исходных компонентов. Так, в работе [3] была показана возможность синтеза монофазных порошков твердого электролита номинального состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) со структурой граната с использованием в качестве одного из исходных компонентов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученного в результате переработки бадделеитового концентрата АО «Ковдорский ГОК». Далее был изучен процесс синтеза порошков твердых электролитов со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) с использованием Li_2CO_3 , полученного в результате переработки сподуменового концентрата Колмозерского месторождения. Установлено, что применение Li_2CO_3 (без дополнительной очистки) при синтезе LATP и LAGP обеспечивает образование монофазного продукта в соответствии с разработанной технологической схемой [4]. Электрохимические характеристики сопоставимы с таковыми для твердых электролитов, синтезированных с использованием стандартных реактивов. Этот результат можно объяснить относительно невысоким содержанием Li_2O (5,06–5,36 мас. %) в целевом продукте (табл. 1). Поскольку основное содержание в твердом электролите LATP составляют оксиды TiO_2 (35,4 мас. %) и P_2O_5 (55,5 мас. %), представляет интерес изучить синтез с использованием гидроксида титана, полученного при переработке титанита CaTiSiO_5 .

Таблица 1

Содержание оксидов в твердых электролитах со структурой NASICON

Li-ТЭЛ	Содержание, мас. %				
	Li_2O	TiO_2	Al_2O_3	GeO_2	P_2O_5
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	5,06	35,42	3,99	—	55,52
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	5,36	—	6,10	37,56	50,97

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности использования гидроксида титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$, полученного в результате переработки минерала титанита CaTiSiO_5 , в качестве прекурсора при синтезе литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) с высокими электрохимическими характеристиками.

Экспериментальная часть

Наиболее распространенными для синтеза LATP в качестве источника титана (в зависимости от метода) являются TiO_2 рутильной или анатазной модификации, гидроксид $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или алкоксиды титана $\text{Ti}(\text{OR})_4$ [5]. Авторы [6] протестировали для синтеза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ методом ионного обмена фосфат титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный из титанита. Мы использовали гидроксид $\text{TiO}(\text{OH})_2$, полученный в результате переработки титанита CaTiSiO_5 по сернокислотной технологии. В раствор

серной кислоты (550–650 г/л H_2SO_4), нагретый до 80–90 °С, добавляли концентрат, массовый расход которого по отношению к объему серной кислоты соответствовал отношению $T : V_{\text{ж}} = 1:3$. Суспензию нагревали и выдерживали в режиме кипения при перемешивании в течение 10 ч с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании указанного времени суспензию охлаждали и отделяли жидкую фазу от продуктов реакции и нескрытых частиц концентрата [7]. Из полученного титансодержащего раствора методом кристаллизации выделяли аммоний титанилсульфат. Далее соль растворяли и методом «аммиачного» гидролиза получали гидроксид титана(IV). Процесс гидролиза проводили путем постепенного введения 2 % раствора аммиака в титановый раствор при постоянном перемешивании реакционной массы. Процесс вели до полной нейтрализации ($\text{pH} = 5\text{--}5,5$). Затем фильтрованием под вакуумом отделяли твердую фазу и тщательно промывали водой. Полученный осадок сушили на воздухе при комнатной температуре [8].

Фазовый состав твердого электролита LATP определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор).

Ионную проводимость LATP изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $10^3\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0,1 В с использованием импедансметра Z-2000 (Elins). Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900 °С наносили графитовые электроды. Плотность таблеток рассчитывали как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров цилиндрической таблетки. Размеры предварительно отшлифованного образца измеряли микрометром с точностью 0,01 мм, таблетку взвешивали на электронных весах ЛВ-210А с точностью 0,001 г. Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учетом геометрических размеров по формуле:

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

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

В интервале 25–150 °С была изучена температурная зависимость ионной проводимости и определена энергия активации LATP. Ячейку C/LATP/C помещали в сушильный шкаф, нагревали со скоростью 0,5 град/мин, термостатировали в течение 10 мин, затем записывали годограф (графическая зависимость $Z'-Z''$ в координатах Найквиста), по которому определяли значение ионной проводимости при данной температуре. Значения энергии активации ионной проводимости были рассчитаны по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где E_a — энергия активации; A — предэкспоненциальный коэффициент; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Результаты и обсуждение

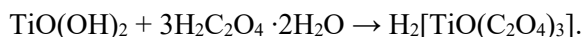
Твердый электролит номинального состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ синтезировали из жидкофазного оксалатного прекурсора. Преимущества метода описаны в [9]. В качестве исходных веществ для синтеза LATP использовали Li_2CO_3 хч, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ос. ч., $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хч, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ хч и гидроксид титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$, полученный в результате переработки титанита CaTiSiO_5 . Содержание оксида титана составляло 72,5 мас. % (табл. 2).

Таблица 2

Содержание оксидов в технологических продуктах

	Содержание, мас. %				
	TiO_2	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Nb_2O_5
CaTiSiO_5	37,5	30,3	30,4	0,27	0,41
$\text{TiO}(\text{OH})_2$ (сушили на воздухе)	72,5	—	0,007	0,21	0,09

Гидроксид титана растворяли в 1,2 М щавелевой кислоте:



К полученному устойчивому раствору (концентрацией 0,39 моль/л по Ti) добавляли в соответствии со стехиометрией водные растворы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и Li_2CO_3 , растворенный в разбавленной HNO_3 . Коллективный прозрачный раствор упаривали при 60–70 °С в течение 4 ч до образования вязкого сиропобразного раствора, который при температуре 300 °С в результате разложения нитратов и оксалатов превращался в рентгеноаморфный (по данным РФА) прекурсор. Последующее твердофазное взаимодействие при температуре 750 °С протекало с образованием целевого продукта LATP в течение 1 ч за одну стадию. Технологическая схема синтеза твердого электролита LATP с использованием гидроксида Ti, полученного из титанита, представлена на рис. 1.

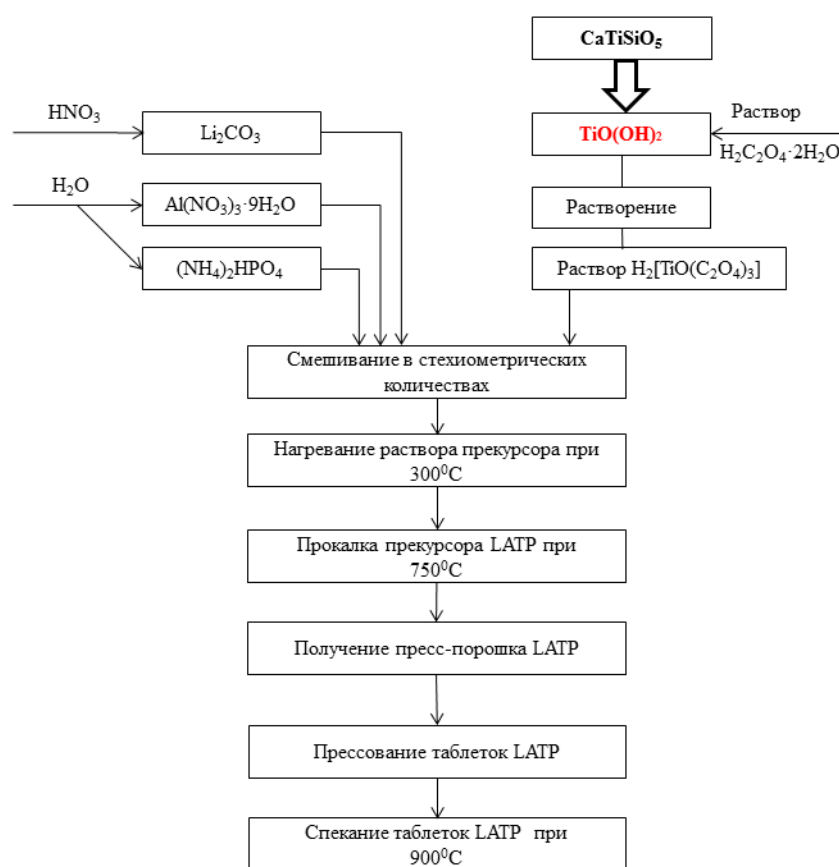


Рис. 1. Схема получения твердого электролита LATP с использованием гидроксида Ti, полученного из титанита

По данным РФА (рис. 2) после спекания порошка при 750 °С в течение 1 ч в образцах присутствуют примесные фазы фосфатов LiTiOPO_4 (ICDD 00-044-0083) и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (ICDD 04-009-6534). При повышении температуры до 900 °С образуется хорошо окристаллизованный LATP (ICDD 00-066-0868), примесь $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ исчезает, а количество LiTiOPO_4 уменьшается. Можно предположить, что во время термической обработки происходит взаимодействие вторичных фаз, что приводит к образованию LATP. LiTiOPO_4 (около 5–10 мас. %) не способствует повышению объемной проводимости, но, благодаря своим микроструктурным характеристикам и расположению между зернами, помогает повысить как проводимость границ зерен, так и общую проводимость [10].

На рисунке 3, *а* представлены спектры электрохимического импеданса LATP, измеренные при различной температуре в интервале частот 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гц. Спектр импеданса LATP на комплексной плоскости $Z'' = f(Z')$ представлял собой единичную полуокружность и луч, соответствующий измерениям импеданса на низких частотах. Как видно из графика, с увеличением температуры происходит постепенное уменьшение сопротивления и смещение годографов к началу координат. Величину общего сопротивления (R_{total}) твердого электролита LATP рассчитывали экстраполяцией правой части полуокружности на ось активных сопротивлений (Z'). Общая удельная проводимость σ_{total} , рассчитанная по формуле (1), составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре и увеличивается с повышением температуры до $1,1 \cdot 10^{-3}$ См/см.

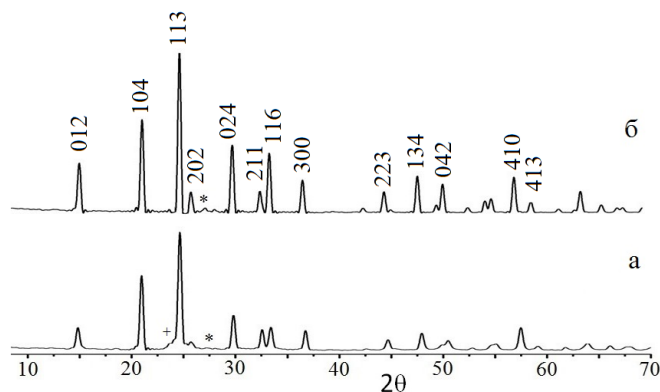


Рис. 2. Дифрактограмма LATP, синтезированного с использованием гидроксида Ti, полученного из титанита, после спекания при 750 °C (*а*) и 900 °C (*б*). * — LiTiOPO_4 ; + — $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

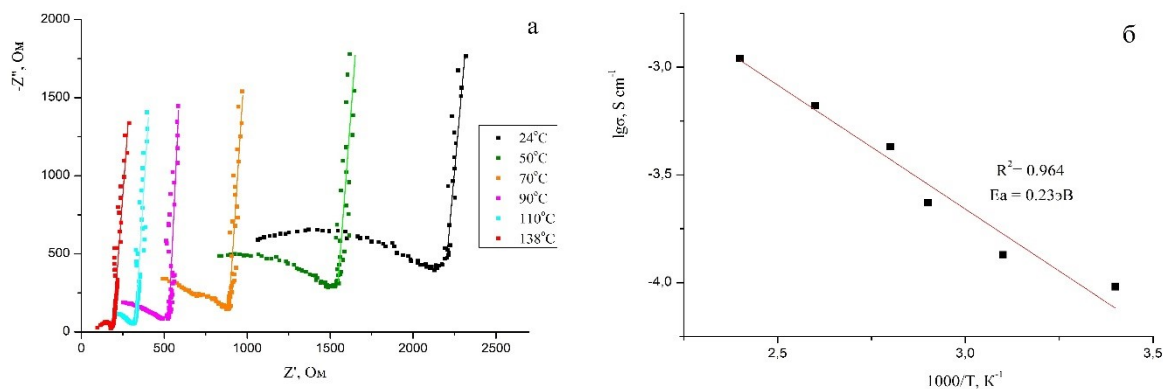


Рис. 3. Годографы импеданса LATP, измеренные при различной температуре (*а*), и температурная зависимость ионной проводимости LATP в интервале 25–140 °C (*б*)

Энергия активации ионной проводимости LATP была рассчитана по уравнению Аррениуса. Из рис. 3, *б* видно, что температурная зависимость в интервале 25–140 °C представляет собой прямую линию с величиной достоверной аппроксимации $R^2 \geq 0,96$. Линейная зависимость $\lg \sigma$ от $1000/T$ указывает на термическую активацию проводимости (повышение температуры увеличивает тепловую энергию переноса ионов Li^+) и на отсутствие изменений в механизме проводимости в указанном диапазоне температур. Низкие значения энергии активации позволяют ионам Li^+ свободно перемещаться по границам зерен и кристаллической решетке, что приводит к высокой ионной проводимости. Энергия активации ионной проводимости LATP, рассчитанная по наклону линейного графика, составила 0,23 эВ, что согласуется с литературными данными [11].

Заключение

Показано, что гидроксид титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$, полученный в результате переработки титанита CaTiSiO_5 , можно успешно использовать для синтеза литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Установлено, что синтез LATP из оксалатного прекурсора обеспечивает образование целевого продукта при 750 °С. Ионная проводимость LATP составила $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, а энергия активации составила 0,23 эВ. Планируется провести аналогичные исследования для других титаносодержащих минералов, в частности перовскита.

Список источников

1. Wu P., Zhou W., Su X., Li J., M. Su, Zhou X., Sheldon B. W., Lu W. Recent Advances in Conduction Mechanisms, Synthesis Methods, and Improvement Strategies for $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2023. Vol. 13. 2203440.
2. Куншина Г. Б., Ефремов В. В., Локшин Э. П. Микроструктура и ионная проводимость титанофосфата лития-алюминия // *Электрохимия*. 2013. Т. 49, № 7. С. 808–814.
3. Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Кузнецов В. Я. Синтез твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с использованием продукта переработки бадделеита // 2-я Международная научно-практич. конф. «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение»: Сб. тезисов. Москва, 23–25 ноября 2022 г. С. 372–374.
4. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Кузнецов И. А. Получение карбоната лития из сподуменового концентрата Колмозерского месторождения и его использование при синтезе твердого электролита // *Разведка и охрана недр*. 2024. № 2. С. 81–88.
5. Liu J., Liu T., Pu Y., Guan M., Tang Z., Ding F., Xu Z. and Li Y. Facile synthesis of NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li_3PO_4 SEI layer // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. 46545.
6. Maslova M., Mudruk N., Ivanenko V., Gerasimova L. Highly efficient synthesis of titanium phosphate precursor for electroactive materials // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. P. 2257–2272.
7. Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М. В. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // *Химические технологии*. 2008. № 4. С. 25–29.
8. Герасимова Л. Г., Щукина Е. С. Отходы обогащения апатитонепелиновых руд — сырье для производства строительных материалов // *Лакокрасочная промышленность*. 2008. № 4. С. 22–25.
9. Куншина Г. Б., Бочарова И. В. Синтез твердого электролита $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ из оксалатного прекурсора // *Журн. неорганич. химии*. 2025. Т. 70, № 6. С. 776–783.
10. Hupfer T., Bucharsky E. C., Schell K. G., Hoffmann M. J. Influence of the secondary phase LiTiOPO_4 on the properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$) // *Solid State Ionics*. 2017. Vol. 302. P. 49–53.
11. Wu X. M., Liu J. L., Li R. X., Chen S., Ma M. Y. Preparation and characterization of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ thin-film battery by spray technique // *Russ. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47. P. 917–922.

References

1. Wu P., Zhou W., Su X., Li J., M. Su, Zhou X., Sheldon B. W., Lu W. Recent Advances in Conduction Mechanisms, Synthesis Methods, and Improvement Strategies for $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2023, Vol. 13, 2203440.
2. Kunshina G. B., Efremov V. V., Lokshin E. P. Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium–Aluminum Titanophosphate. *Russ. J. Electrochem.*, 2013, Vol. 49, No. 7, pp. 725–731.
3. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Kuznetsov V. Ya. Sintez tverdogo elektrolita $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ s ispol'zovaniem produkta pererabotki baddeleita [Synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte using a baddeleyite processing product]. 2-ya Mezhdunarodnaya nauchno-prakt. konf. "Redkie metally i materialy na ih osnove: tekhnologii, svoystva i primeneniye": Sb. tezisov. Moskva, 23–25 noyabrya 2022 g. [2nd International Scientific and Practical Conference "Rare Metals and Materials based on them: technologies, properties and applications": Coll. abstracts]. Moscow, 2022, pp. 372–374. (In Russ.).
4. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Kunshina G. B., Bocharova I. V., Kuznetsov I. A. Poluchenie karbonata litiya iz spodumenovogo koncentrata Kolmozerskogo mestorozhdeniya i ego ispol'zovanie pri sinteze tverdogo elektrolita [Preparation of lithium carbonate from spodumene concentrate of the Kolmozersky deposit and its use in the synthesis of solid electrolyte]. *Razvedka i ohrana neдр* [Exploration and protection of mineral resources], 2024, No. 2, pp. 81–88. (In Russ.).

5. Liu J., Liu T., Pu Y., Guan M., Tang Z., Ding F., Xu Z. and Li Y. Facile synthesis of NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li_3PO_4 SEI layer. *RSC Adv.*, 2017, Vol. 7, 46545.
6. Maslova M., Mudruk N., Ivanenko V., Gerasimova L. Highly efficient synthesis of titanium phosphate precursor for electroactive materials. *Ceram. Int.*, 2022, Vol. 48, pp. 2257–2272.
7. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V. Tehnologiya sfenovogo koncentrata s polucheniem titanovykh soley [Technology of sphene concentrate for the production of titanium salts]. *Himicheskie tehnologii* [Chemical technologies], 2008, No. 4, pp. 25–29. (In Russ.).
8. Gerasimova L. G., Shchukina E. S. Othody obogashcheniya apatitonefelinovykh rud — syr'yo dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov [Waste from the processing of apatitonepheline ores is a raw material for the production of building materials]. *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [Paint and varnish industry], 2008, No. 4, pp. 22–25. (In Russ.).
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V. Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte from oxalate precursor. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2025, Vol. 70, no. 6, pp. 776–783.
10. Hupfer T., Bucharsky E. C., Schell K. G., Hoffmann M. J. Influence of the secondary phase LiTiOPO_4 on the properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$). *Solid State Ionics*, 2017, Vol. 302, pp. 49–53.
11. Wu X. M., Liu J. L., Li R. X., Chen S., Ma M. Y. Preparation and characterization of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ thin-film battery by spray technique. *Russ. J. Electrochem.*, 2011, Vol. 47, pp. 917–922.

Информация об авторах

Г. Б. Куншина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;
Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

G. B. Kunshina — PhD (Engineering), Leading Researcher;
I. V. Bocharova — Research Assistant;
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
L. G. Gerasimova — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 20.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041

РАЗРАБОТКА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Ольга Юрьевна Голубева¹, Андрей Александрович Алексеев²,
Юлия Александровна Аликина³, Елена Юрьевна Бразовская⁴**

^{1–4}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова
(филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС), Санкт-Петербург, Россия

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²andre_alekseev_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1582-3248>

³morozowa_u_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1133-2951>

⁴lenchik19.10.92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

Аннотация

Представлены результаты исследования возможности получения геополимерных материалов на основе природных алюмосиликатов (каолина и бентонита) отечественных месторождений и золы уноса. Изучен процесс геополимеризации и перекристаллизации алюмосиликатного сырья в условиях его щелочной активации при различных соотношениях тв/ж и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Исследованы механическая прочность на сжатие и изгиб, а также химическая стойкость полученных материалов в кислой и щелочных средах. Показаны перспективы их использования для получения конструкционных и функциональных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова:

геополимеры, каолин, бентонит, зола уноса, цеолиты, механическая прочность, химическая стойкость

Благодарности:

авторы благодарят компанию ООО «Бентонит Хакасии» за предоставление образцов бентонитовой глины.

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>.

Для цитирования:

Разработка геополимерных материалов широкого назначения с использованием минерально-сырьевой базы Российской Федерации / О. Ю. Голубева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 232–237. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041.

Original article

DEVELOPMENT OF GEOPOLYMERIC MATERIALS FOR A WIDE RANGE OF APPLICATIONS USING THE MINERAL RESOURCE BASE OF THE RUSSIAN FEDERATION

Olga Yu. Golubeva¹, Andrey A. Alekseev², Yulia A. Alikina³, Elena Yu. Brazovskaya⁴

^{1–4}Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry (branch of the National Research Center
“Kurchatov Institute”—PNPI-ICS), St. Petersburg, Russia

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²andre_alekseev_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1582-3248>

³morozowa_u_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1133-2951>

⁴lenchik19.10.92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

Abstract

The article presents the results of studying the possibility of obtaining geopolymer materials based on natural aluminosilicates (kaolin and bentonite) and fly ash. The process of geopolymerization and recrystallization of aluminosilicate raw materials under conditions of its alkaline activation at various solid/liquid and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios was studied. The mechanical compressive and bending strength, as well as the chemical resistance of the obtained materials in acidic and alkaline environments were investigated. The prospects for using the obtained materials to obtain structural and functional materials with specified properties were shown.

Keywords:

geopolymers, kaolin, bentonite, fly ash, zeolites, mechanical strength, chemical resistance

Acknowledgments:

The authors would like to thank Bentonite of Khakassia LLC for providing bentonite clay samples.

Funding:

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>, state task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Development of geopolymer materials for a wide range of applications using the mineral resource base of the Russian Federation / O. Yu. Golubeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 232–237. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041.

Введение

В настоящее время одной из важнейших задач является решение проблемы импортозамещения и развития технологического суверенитета Российской Федерации. Российская минерально-сырьевая база является фундаментом экономики страны и ее естественным конкурентным преимуществом на долгосрочную перспективу, что позволяет утверждать, что указанная проблема будет успешно решена. В последние годы экологичные материалы находятся в центре внимания мировых исследований. Одним из примеров таких материалов являются геополимеры, представляющие собой синтетические неорганические полимеры, получаемые путем щелочной или кислотной активации алюмосиликатного сырья [1; 2].

Интерес к геополимерам объясняется прежде всего потребностью поиска новых экологически чистых материалов, выделяющих меньше CO_2 , чем при производстве традиционного портландцемента, на долю которого приходится 7 % мировых антропогенных выбросов углекислого газа в атмосферу. Благодаря относительно низким температурам получения дегидратированных алюмосиликатов (700–900 °C) и простой технологии синтеза геополимеров снижаются затраты на энергоресурсы и уменьшаются выбросы CO_2 . При получении геополимеров может быть использовано как природное сырье, так и техногенные отходы (зола уноса, доменный шлак), которые не подвергаются термообработке, что еще больше удешевляет их производство.

Геополимеры обладают ценными свойствами, такими как: высокая прочность на сжатие и изгиб, химическая стойкость, устойчивость к циклическому замораживанию и оттаиванию (что делает возможным применение данных материалов в условиях арктического и субарктического климата), огнестойкость, возможность варьирования модуля упругости и реологических свойств геополимерного материала, высокие гидроизоляционные характеристики, возможность получения пористых материалов, что открывает широкие перспективы для их промышленного внедрения. Немаловажное значение для развития данного направления имеет возможность использования отечественного дешевого природного и техногенного алюмосиликатного сырья. Так, в России первичные каолины добываются на 7 месторождениях, вторичные — на 12, имеется 22 месторождения бентонитовых глин, 4 разрабатываемых месторождения цеолитов и 14 месторождений тальковых руд. В настоящее время отсутствуют научно-обоснованные подходы к подбору технологических параметров при получении геополимерных материалов с использованием минеральных ресурсов Российской Федерации. В свою очередь, недостаточная изученность процесса формирования геополимеров усложняет прогнозирование их эксплуатационных свойств, что лимитирует широкое внедрение таких материалов в технику и промышленность.

Целью работы является изучение процессов геополимеризации и получение материалов с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами с использованием различного природного (каолинит, бентонит) и техногенного (зола уноса) силикатного сырья Российской Федерации.

Результаты

Схема технологии получения геополимеров и их основные характеристики представлены на рис. 1. В качестве исходных веществ для синтеза образцов с заданными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ были использованы следующие реактивы: природный каолин марки КР-1 (каолин обогащенный ГОСТ 19608-84 ООО, «Нева-Реактив», Россия), бентонит природный (месторождение «10-й Хутор», Хакасия), зола уноса (Россия), гидроксид натрия (ЧДА, ЗАО «ВЕКТОН», Россия), жидкое стекло (тех. ч., АО «ЛенРеактив», Россия, с массовым содержанием SiO_2 и Na_2O 30,8 и 11,3 % соответственно).

Синтез образцов включал несколько стадий. Сначала осуществлялась термоактивация исходных каолина и бентонита при 750 и 850 °С соответственно в течение 2 ч. Затем проводилось смешение термоактивированных материалов с раствором щелочного активатора заданного состава и формование полученной смеси и отверждение образцов при температуре 25 °С в эксикаторе над насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для обеспечения постоянного значения относительной влажности воздуха, равной 99,8 %. Время отверждения для всех образцов составляло 5 сут с последующей сушкой отвержденных образцов при температуре 60 °С в течение 2 сут. Щелочной активатор для синтеза геополимеров был получен путем смешения растворов жидкого стекла и гидроксида натрия, концентрация которого составляла 10 моль/л. Массовая доля жидкого стекла в составе щелочного активатора варьировалась от 0 до 90 % мас. с шагом в 10 %.

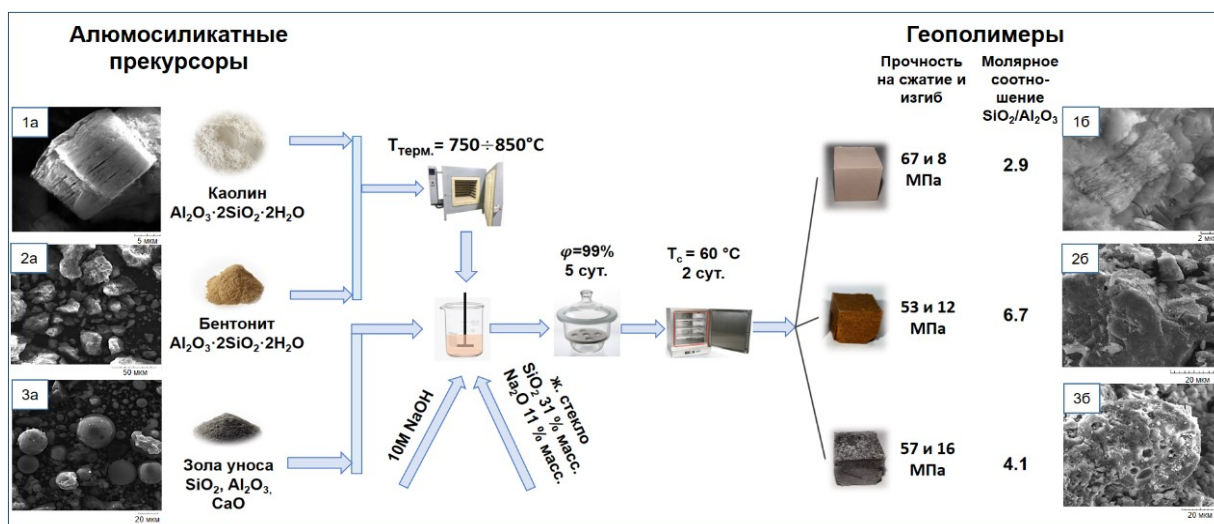


Рис. 1. Схема получения геополимерных материалов и их основные характеристики

Перемешивание геополимерной пасты осуществлялось вручную в течение 15 мин до полной гомогенизации реакционной смеси. Для отверждения образцов были использованы кубические силиконовые формы размером $10 \times 10 \times 10$ мм и формы $20 \times 10 \times 6$ мм для измерения прочности на сжатие и трехточечный изгиб соответственно.

Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции (дифрактометр MAXima_X XRD-7000, CuK_α -излучение, режим работы — 40 кВ/30 мА, диапазон измерений $2\theta = 2\text{--}70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$), сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3SBH (Чехия), с энергодисперсионным микроанализатором (Oxford Instruments, Великобритания). Прочность на сжатие и изгиб образцов геополимеров определяли на испытательной машине AG-X Plus (Shimadzu, Япония). Скорость нагружения при испытании на сжатие составляла 10 мм/мин.

Согласно результатам рентгенофазового анализа исходного сырья, бентонит представлен следующими минеральными фазами: монтмориллонит, каолинит, кварц, анортит, мусковит и гематит. Термоактивация приводит к исчезновению рефлексов монтмориллонита, каолинита и мусковита, в то время как анортит, гематит и кварц сохраняют свою дифракционную картину. На рентгеновской дифрактограмме метакаолина в связи с разрушением кристаллической структуры каолинита наблюдается аморфное гало в области углов $20\text{--}30^\circ 2\theta$. Зола уноса характеризуется наличием аморфной фазы, а также присутствием кристаллических фаз кварца, гематита и муллита.

Морфология частиц каолинита соответствует типичной пластинчатой структуре с псевдогексагональной формой (см. рис. 1, 1a). Пластинки характеризуются упорядоченным расположением слоев, а их размер варьируется в диапазоне от 1 до 25 мкм. По данным EDX-анализа (таблица), в составе каолинита идентифицированы примеси Fe_2O_3 , TiO_2 и K_2O . Частицы исходного бентонита характеризуются неправильной формой и широким распределением

частиц по размерам от 1 до 200 мкм (см. рис. 1, 2а). Микросферы золы уноса имеют гладкую остеклованную поверхность. По строению отмечаются как однородные частицы, состоящие полностью из стеклофазы, так и гетерогенные, внутренняя часть которых сложена минеральными и коксовыми зернами.

Результаты EDX-анализа алюмосиликатного сырья

Алюмосиликат	Массовое содержание оксида, мас. %								SiO ₂ /Al ₂ O ₃ мол.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
Каолин	55,3±0,4	43,2±0,3	—	—	—	—	1,3±0,4	0,10±0,04	2,2
Метакаолин	55,2±0,3	43,7±0,4	—	—	—	—	0,7±0,4	0,10±0,04	2,2
Бентонит	60,0±0,3	19,2±0,3	2,2±0,1	3,2±0,1	1,6±0,1	2,6±0,3	9,2±0,3	1,0±0,1	5,1
Метабентонит	59,8±0,3	19,4±0,3	2,3±0,1	3,1±0,1	1,3±0,1	2,4±0,4	8,8±0,2	1,2±0,1	5,1
Зола уноса	48,6±1,4	24,7±2,2	2,0±0,2	1,9±0,2	1,3±0,2	1,7±0,3	18,2±1,5	0,9±0,3	3,3

Изучение полученных геополимеров методом рентгенофазового анализа показало, что при определенных соотношениях SiO₂/Al₂O₃ происходит перекристаллизация алюмосиликатного сырья с образованием цеолитов. Так, установлено, что из метакаолина при соотношениях SiO₂/Al₂O₃ 2,0 и 2,3 образуются цеолиты NaA и NaY, что сказывается на механических свойствах получаемых материалов.

Исследования механической прочности (рис. 2, 3) полученных материалов показали, что при низких соотношениях SiO₂/Al₂O₃ ($\leq 2,6$ для каолина, $\leq 5,6$ для бентонита и $\leq 3,3$ для золы уноса) образуются геополимеры, обладающие наименьшей прочностью (до 15 МПа). Это явление может быть связано с перекристаллизацией алюмосиликатных прекурсоров, в результате которой образуются цеолиты. Наибольшая прочность на сжатие для геополимеров достигается при следующих значениях: геополимеры на основе метакаолина — 67 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 2,9; геополимеры на основе метабентонита — 96 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 6,3 и геополимеры на основе золы уноса — 68 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 4,1

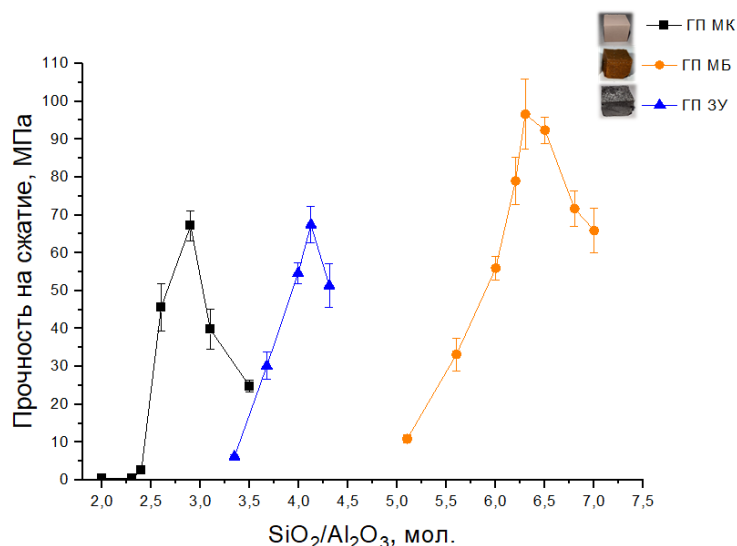


Рис. 2. Прочность на сжатие геополимеров на основе различных алюмосиликатных прекурсоров: ГП МК — геополимеры на основе метакаолина; ГП МБ — геополимеры на основе метабентонита; ГП ЗУ — геополимеры на основе золы уноса

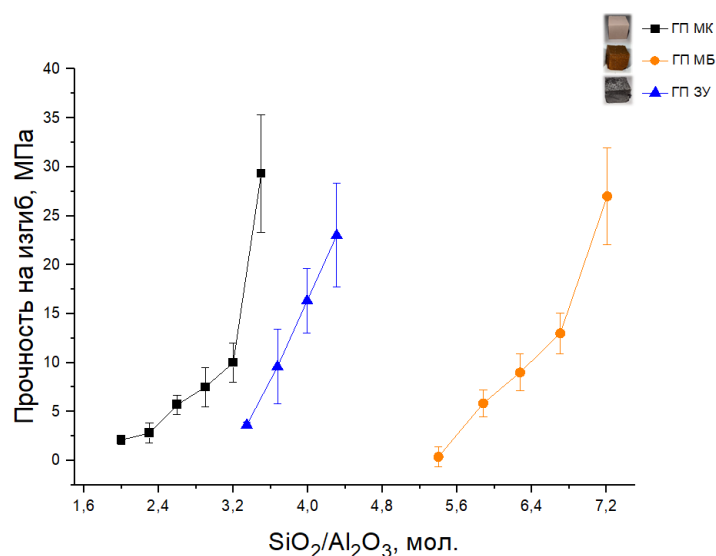


Рис. 3. Прочность на изгиб геополимеров на основе различных алюмосиликатных прекурсоров

Значения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при которых достигается наибольшая прочность на сжатие зависит от ряда факторов: удельной поверхности, размеров частиц, химического состава алюмосиликатных прекурсоров, соотношения тв/ж. При максимальных значениях прочности на сжатие образуется наибольшее количество аморфной фазы геополимера. После достижения указанных соотношений прочность начинает снижаться на 20–50 %, что обусловлено недостаточной степенью завершенности реакции геополимеризации.

Исследования химической стойкости (рис. 4) полученных образцов в щелочной и кислой среде показали высокую устойчивость геополимеров на основе метакеолинита в щелочной среде. В кислой среде более устойчивыми являются геополимеры на основе метабентонита и золы уноса.

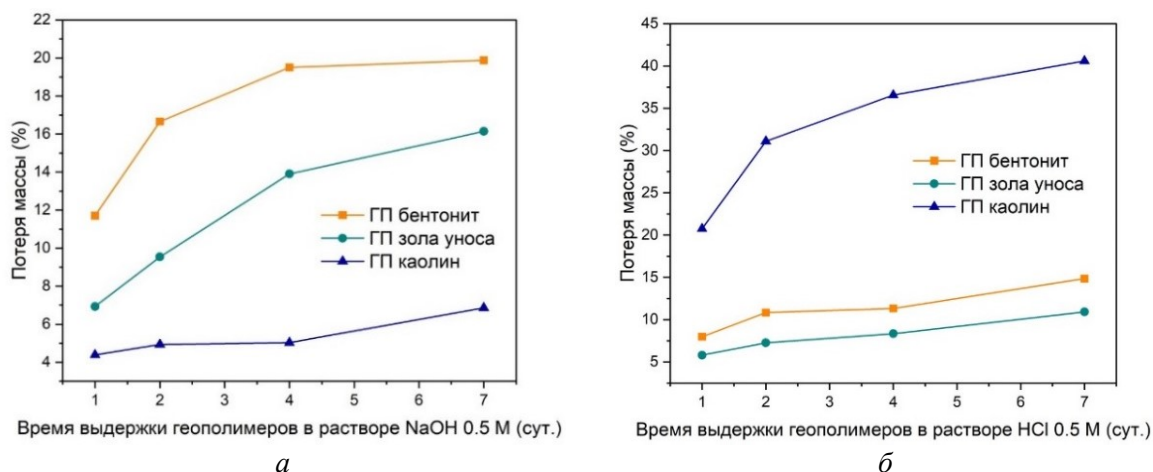


Рис. 4. Результаты исследования химической стойкости образцов:
а — в щелочной среде; б — в кислой среде

Выводы

Установлены закономерности формирования геополимеров на основе каолина, бентонита и золы уноса. Показана возможность получения высокопрочных (прочность на сжатие до 96 МПа, прочность на изгиб до 30 МПа) и химически стойких материалов из природного и техногенного

алюмосиликатного сырья. Полученные материалы могут стать основой экологичных и экономически рентабельных конструкционных и функциональных материалов с заданным комплексом свойств — высокой механической прочностью, кислото- и щелочестойкостью.

Список источников

1. Davidovits J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement // *J. Materials Education*. 1994. V. 16. P. 91–139.
2. Аликина Ю. А., Алексеев А. А., Голубева О. Ю. Геополимерные материалы: проблемы, достижения и перспективы // *Журнал прикладной химии*. 2024. Т. 97, № 2. С. 114–131.31.

References

1. Davidovits J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *J. Materials Education*, 1994, V. 16, pp. 91–139.
2. Alikina Yu. A., Alekseev A. A., Golubeva O. Yu. Geopolimernye materialy: problemy, dostizheniya i perspektivy [Geopolymer materials: problems, achievements and prospects]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2024, vol. 97, No. 2, pp. 114–131.31. (In Russ.).

Информация об авторах

О. Ю. Голубева — доктор химических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник;

А. А. Алексеев — аспирант, младший научный сотрудник;

Ю. А. Аликина — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Е. Ю. Бразовская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

O. Yu. Golubeva — DSc (Chemistry), Head of Laboratory, Principal Researcher;

A. A. Alekseev — Postgraduate Student, Research Assistant;

Yu. A. Alikina — PhD (Chemistry), Researcher;

E. Yu. Brazovskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 09.06.2025; принята к публикации 23.06.2025.
The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 09.06.2025; accepted for publication 23.06.2025.

Научная статья
УДК 66.02
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042

ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОТ КЕРАМИКИ ДО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Валерия Сергеевна Кудякова

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,
Россия, valeriya_kudyakova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0517-6748>*

Аннотация

Метод газофазного синтеза через транспортную химическую реакцию с участием монофторида алюминия, разработанный в СССР для рафинирования металлического алюминия, был адаптирован и масштабирован для получения различных функциональных материалов, в частности нанопорошкового нитрида алюминия, волокнистого кремния и композитного материала на его основе. Продемонстрирована возможность метода для селективного извлечения кремния из техногенных отходов, например, боя огнеупоров и шамота, демонстрирующая экономический потенциал технологии. Произведенные с помощью программного обеспечения HSC Chemistry термодинамические расчеты, а также первые экспериментальные результаты показывают перспективность метода для получения редких и других ценных металлов.

Ключевые слова:

газофазный синтез, монофторид алюминия, нитрид алюминия, кремний, редкие металлы, наноструктуры

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-29-20264, и Правительства Свердловской области, соглашение № 24-24-МГ.

Финансирование:

Российский научный фонд, проект № 24-29-20264, соглашение с Правительством Свердловской области № 24-24-МГ.

Для цитирования:

Кудякова В. С. Возможности газофазного метода синтеза для получения функциональных материалов: от керамики до редкоземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042.

Original article

GAS-PHASE SYNTHESIS FOR PRODUCING FUNCTIONAL MATERIALS: FROM CERAMICS TO RARE-EARTH METALS

Valeriya S. Kudyakova

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia,
valeriya_kudyakova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0517-6748>*

Abstract

The method of gas-phase synthesis through a transport chemical reaction involving aluminum monofluoride developed in the USSR for refining metallic aluminum was adapted and scaled up to obtain various functional materials, in particular, nanopowder aluminum nitride, fibrous silicon and a composite material based on it. The possibility of a method for selectively extracting silicon from technogenic waste, such as refractory and chamotte waste, has been demonstrated. This demonstrates the economic potential of this technology. Thermodynamic calculations performed using HSC Chemistry software, as well as the first experimental results, show the prospects of the method for obtaining rare and other valuable metals.

Keywords:

gas-phase synthesis, aluminum monofluoride, aluminum nitride, silicon, rare metals, nanostructures

Acknowledgments:

The article was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-29-20264, and the government of the Sverdlovsk region, agreement No. 24-24-MG.

Funding:

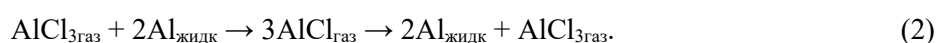
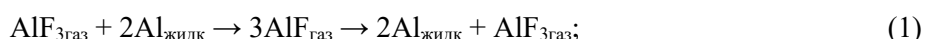
Russian Science Foundation, project No. 24-29-20264, agreement of the government of the Sverdlovsk region No. 24-24-MG.

For citation:

Kudyakova V. S. Gas-phase synthesis for producing functional materials: from ceramics to rare-earth metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.042.

Введение

Перспективу применения одновалентного алюминия в металлургических процессах обозначили еще в начале прошлого века, изучая процессы получения сверхчистого алюминия. Al известен как трехвалентный металл, однако в определенных условиях были обнаружены соединения одновалентного алюминия, например AlCl и AlF, так называемые субгалогенидные соединения [1; 2]. Одним из способов получения ультрачистого Al может служить дистилляция технического металла через его субсоединения. Перегонка алюминия через субгалогенидные соединения может быть применена для очистки вторичного Al, а также использована в двухстадийном термическом процессе получения алюминия — для извлечения целевого металла из электротермических алюмокремниевых сплавов. Загрязненный алюминий или его сплавы нагревают с галогенидами алюминия (AlF₃, AlCl₃) в инертной атмосфере или вакууме; при этом образуются летучие моногалогениды (AlF, AlCl), которые затем распадаются (при понижении температуры) на чистый алюминий и галогенид нормальной валентности:

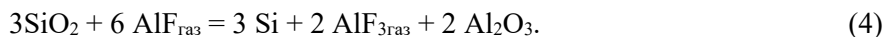


Таким образом, при проведении этих реакций возможна дистилляция алюминия в форме легколетучих соединений AlF или AlCl и при их охлаждении — получение чистого алюминия.

В настоящей работе известный метод рафинирования алюминия расширен и адаптирован для получения новых материалов. В частности, нами было показано [3], что при введении в процесс газообразного азота протекает его реакция с образованием наноструктурированного нитрида алюминия, метод защищен патентом [4]:



Кроме того, поскольку алюминий в субгалогенидных соединениях находится в степени окисления +1, что является неустойчивым валентным состоянием, и стремится к степени окисления +3, эти соединения являются сильными восстановителями. Данное свойство было использовано нами для восстановления кремния из его оксида [5] по следующей реакции:



В результате реакции кремний формируется в виде волокон, что защищено патентом [6]. Кроме того, предварительные термодинамические расчеты и первые экспериментальные результаты подтверждают способность монофторида алюминия к восстановлению и других металлов из их оксидов, в том числе редкоземельных.

В настоящей работе обобщены наши исследования возможностей газофазного синтеза для получения различных материалов.

Результаты

Исследование возможности метода газофазного синтеза проводили на исследовательской установке по получению порошковых материалов, главным элементом которой является реактор трубчатого типа (рис. 1).

Для получения нитрида алюминия по реакции (3) в лодочку загружали исходную шихту в виде смеси металлического алюминия и трифторида алюминия, нагревали реактор до температуры 1 200 °С, затем подавали газообразный азот. Из-за разницы температур осаждения нитрида алюминия и конденсации трифторида алюминия эти компоненты образовывались в разных температурных зонах реактора. Нитрид алюминия образуется в виде нанодисперсного порошка (рис. 2).

В качестве исходных материалов для синтеза кремния по реакции (4) в реактор (см. рис. 1) были последовательно загружены две лодочки: с шихтой из смеси металлического алюминия и трифторида алюминия и с оксидом кремния SiO₂. Реактор нагревали до температуры 1 100 °С при остаточном давлении P = 0,001 МПа. Кремний в результате синтеза формируется с морфологией вискерсов и дендритов (рис. 3).

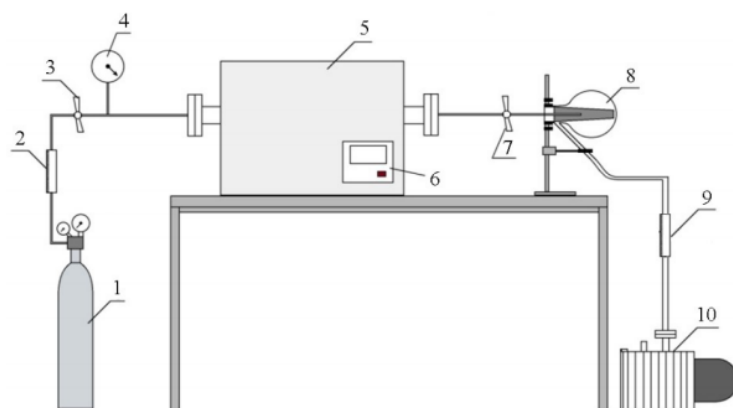


Рис. 1. Схема установки исследования процесса синтеза:

1 — газовый баллон; 2, 9 — расходомер; 3, 7 — запорный вентиль; 4 — манометр;
5 — трубчатая печь; 6 — термоконтроллер; 8 — конденсационная емкость с фильтром;
10 — вакуумный насос

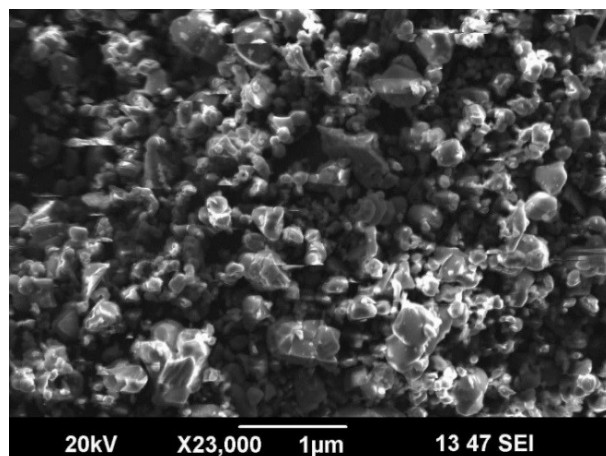


Рис. 2. СЭМ-снимок нитрида алюминия, извлеченного из тигля (зона образования AlN)

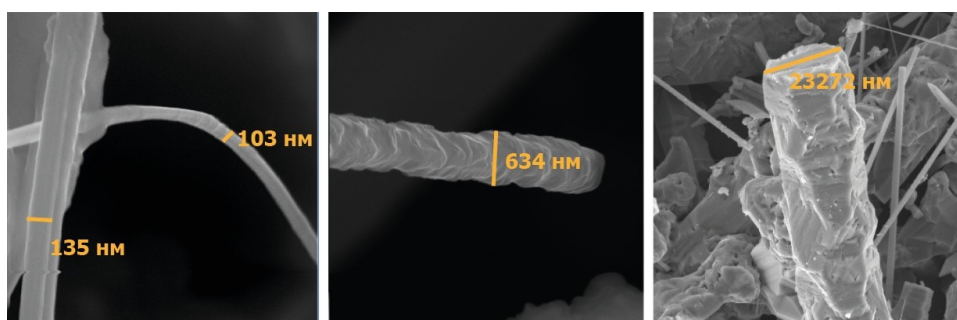


Рис. 3. СЭМ-изображения волокнистого кремния, полученного по газофазной технологии

Кремний с подобной морфологией — перспективный материал для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов [7], в особенности в сочетании с углеродом. Поэтому возможности газофазного метода синтеза были расширены для получения композиционного кремний-углеродного материала путем введения в процесс углекислого газа:



Полученный в результате организованного таким образом процесса продукт представляет собой композиционный материал с морфологией трубчатого кремния, покрытого нанокристаллическим графитом (рис. 4).

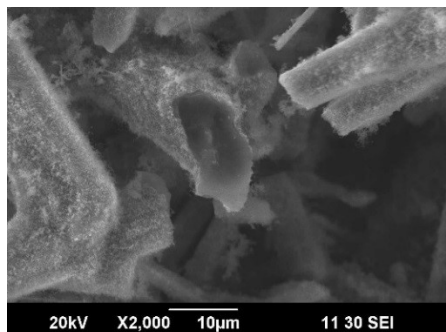
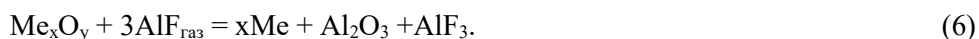


Рис. 4. СЭМ-изображение полученного композиционного материала

Для анализа возможности монофторида алюминия восстанавливать другие, более ценные металлы, помимо кремния, с помощью программы HSC Chemistry мы выполнили термодинамический анализ реакции общего вида:



По значениям энергии Гиббса реакции была оценена возможность протекания процессов. Результаты расчетов показали, что монофторид алюминия способен восстанавливать большинство металлов из их оксидов (рис. 5) за небольшим исключением: Mg (реагирует до 600 °C); Zr, Ba (до 1 000 °C); Be (до 500 °C); Ca (до 300 °C), Hf (до 900 °C), Sr (до 700 °C) при более высоких температурах $\Delta G > 0$, следовательно, реакция монофторида алюминия с их оксидами не протекает. Таким образом, перспективы технологии представляются выдающимися. Первые экспериментальные результаты по восстановлению оксидов ниобия и тантала подтверждают результаты расчетов, однако требуется дальнейшая отработка технологии. В частности, проведение экспериментов с оксидами тантала и ниобия в тех же операционных условиях, что и восстановление оксида кремния, привело к частичному, а не полному восстановлению оксидов (рис. 6), а также к их загрязнению оксидом алюминия.

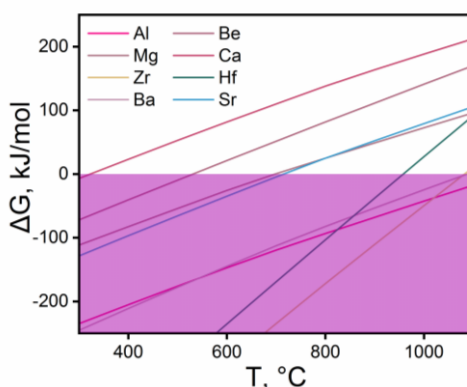


Рис. 5. Зависимости энергии Гиббса восстановления оксидов металлов (которые восстанавливаются частично в условиях газофазного синтеза) от температуры.

Для остальных металлов таблицы Менделеева энергия Гиббса отрицательна во всем диапазоне температур

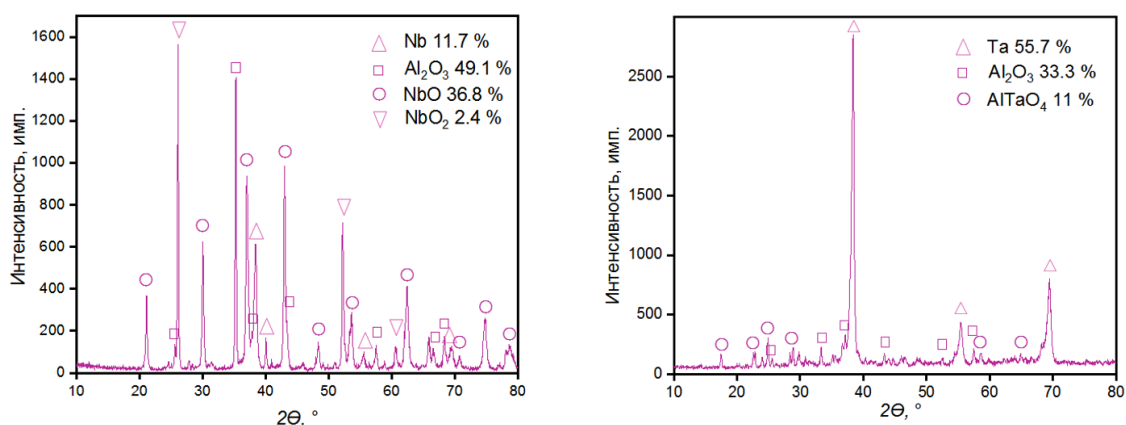


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов восстановления оксидов ниобия и тантала

Выводы

Исследованы возможности газофазного синтеза с участием транспортной химической реакции через субгалогениды алюминия для получения различных функциональных материалов. Показано, что метод имеет широкие возможности и может быть применен для получения как металлических, так и керамических материалов с различной структурой, в том числе наноразмерных.

Список источников

1. Brites V., Hammoutène D., Hochlaf M. Spectroscopy, metastability, and single and double ionization of AlCl // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008. Vol. 112, № 51. P. 13419–13426.
2. Bala R., et al. Ab initio spectroscopic studies of AlF and AlCl molecules // *International Journal of Modern Physics B*. 2025. Vol. 39, № 02. P. 2550024.
3. Kudyakova V. S., et al. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of aluminum nitride: A method and its advantages // *Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42. P. 260–262.
4. Beketov A. R., Baranov M. V., Elagin A. A., Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2638975 (Russian Federation). Method for producing dispersed aluminum nitride, installation and reaction chamber for its implementation. Patent holder: Ural Federal University, 2017.
5. Kudyakova V. S., Vagizova E. M., Shishkin R. A. Silicon whiskers extraction from silica by novel simple technology // *Silicon*. 2023. doi:10.1007/s12633-023-02338-1.
6. Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2717780 (Russian Federation). Method for producing fibrous silicon. Patent holder: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020.
7. Franco Gonzalez A., Yang N. H., Liu R. S. Silicon anode design for lithium-ion batteries: progress and perspectives // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, № 50. P. 27775–27787.

References

1. Brites V., Hammoutène D., Hochlaf M. Spectroscopy, metastability, and single and double ionization of AlCl. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, Vol. 112, no. 51, pp. 13419–13426.
2. Bala R., et al. Ab initio spectroscopic studies of AlF and AlCl molecules. *International Journal of Modern Physics B*, 2025, Vol. 39, no. 02, p. 2550024.
3. Kudyakova V. S., et al. Gas-phase synthesis of hexagonal and cubic phases of aluminum nitride: A method and its advantages. *Technical Physics Letters*, 2016, Vol. 42, pp. 260–262.
4. Beketov A. R., Baranov M. V., Elagin A. A., Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2638975 (Russian Federation). Method for producing dispersed aluminum nitride, installation and reaction chamber for its implementation. Patent holder: Ural Federal University, 2017.
5. Kudyakova V. S., Vagizova E. M., Shishkin R. A. Silicon whiskers extraction from silica by novel simple technology. *Silicon*, 2023. doi:10.1007/s12633-023-02338-1.

6. Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Patent 2717780 (Russian Federation). Method for producing fibrous silicon. Patent holder: Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020.
7. Franco Gonzalez A., Yang N. H., Liu R. S. Silicon anode design for lithium-ion batteries: progress and perspectives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, no. 50, pp. 27775–27787.

Информация об авторе

В. С. Кудякова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

V. S. Kudyakova — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.05.2025; одобрена после рецензирования 06.06.2025; принята к публикации 20.06.2025.
The article was submitted 16.05.2025; approved after reviewing 06.06.2025; accepted for publication 20.06.2025.

Научная статья
УДК 544.31
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.043

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$

**Виктор Алексеевич Ворожцов¹, Андрей Леонидович Шилов², Валентина Леонидовна Столярова³,
Сергей Игоревич Лопатин⁴, Анна Викторовна Федорова⁵**

^{1–5}Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова», Санкт-Петербург, Россия

^{3, 4, 5}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹v.vorozhcnov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

²naskalinen@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2386-9759>

³v.stolyarova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

⁴s.lopatin@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

⁵a.v.fedorova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>

Аннотация

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена определен состав газовой фазы и парциальные давления молекулярных форм пара над образцами систем SrO-TiO_2 , SrO-HfO_2 , $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$. По измеренным величинам парциальных давлений молекулярных форм пара рассчитаны активности наиболее летучего компонента в каждой из систем. На основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов проведено моделирование термодинамических свойств системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2 300 К, в результате получены концентрационные зависимости активностей оксидов стронция, титана и гафния. Для сечения исследуемой системы при $\text{TiO}_2\text{:HfO}_2 = 1:1$ (мол. дол.) рассчитаны концентрационные зависимости относительных чисел связей различного типа с учетом второй координационной сферы в модельной решетке, иллюстрирующие связь избыточной энергии Гиббса с ассоциацией структурных элементов. На примере изученной системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ показано, что величины энергетических параметров решеточной модели, получаемые при оптимизации бинарных оксидных систем, могут быть использованы для оценки термодинамических свойств трехкомпонентных систем, состоящих из тех же компонентов.

Ключевые слова:

масс-спектрометрия, оксидные системы, термодинамические свойства, моделирование

Благодарности:

авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку, грант № 23-13-00254, ресурсным центрам Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» за проведение фазового и химического анализа образцов, а также криогенному отделу Научного парка СПбГУ за поставки жидкого азота для масс-спектрометра.

Финансирование:

Российский научный фонд, грант № 23-13-00254.

Для цитирования:

Масс-спектрометрическое изучение и моделирование термодинамических свойств системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ / В. А. Ворожцов [и др.]. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 244–251. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.043.

Original article

MASS SPECTROMETRIC STUDY AND MODELING OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ SYSTEM

Viktor A. Vorozhtcov¹, Andrey L. Shilov², Valentina L. Stolyarova³, Sergey I. Lopatin⁴, Anna V. Fedorova⁵

^{1–5}*J. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of NRC “Kurchatov Institute”, Saint Petersburg, Russia*

^{3, 4, 5}*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

¹v.vorozhcnov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

²naskalinen@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2386-9759>

³v.stolyarova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

⁴s.lopatin@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

⁵a.v.fedorova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>

Abstract

The composition of the gaseous phase and the partial pressures of vapor species over the samples of the SrO-TiO₂, SrO-HfO₂, TiO₂-HfO₂, and SrO-TiO₂-HfO₂ systems were determined using the Knudsen effusion mass spectrometric method. Based on the measured partial pressures of the vapor species, the activities of the most volatile component in each system were calculated. The generalized lattice theory of associated solutions helped to model the thermodynamic properties of the SrO-TiO₂-HfO₂ system at a temperature of 2300 K. As a result, the concentration dependences of the activity of strontium, titanium and hafnium oxides were obtained. For a section of the studied system with a TiO₂:HfO₂ molar ratio of 1:1, the concentration-dependent relative numbers of bonds of different types were calculated, taking into account the second coordination sphere in the model lattice. These concentration dependencies illustrate the relationship between excess Gibbs energy and the association of structural elements. Using the SrO-TiO₂-HfO₂ system as an example, it was demonstrated that the energy parameters of the lattice model obtained by the optimization of binary oxide systems can be used to estimate the thermodynamic properties of ternary systems composed of the same components.

Keywords:

mass spectrometry, oxide systems, thermodynamic properties, modeling

Acknowledgments:

The authors are grateful to the Russian Science Foundation for the financial support as well as to the Centre for X-ray Diffraction Studies and Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL) of the Research Park of Saint Petersburg State University for phase and chemical analyses of the samples and also to the Cryogenic department of the Research Park of Saint Petersburg State University for the supply of liquid nitrogen for the mass spectrometer.

Funding:

Russian Science Foundation, grant N 23-13-00254.

For citation:

Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of the SrO-TiO₂-HfO₂ system / V. A. Vorozhtcov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 244–251. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.043.

Введение

В настоящее время материалы на основе высокоэнтропийных оксидов, благодаря специфическому сочетанию физико-химических свойств, находят все более широкое применение для решения комплекса технологических задач, среди которых разработка керамики высшей огнеупорности нового поколения [1], хранение кислорода [2], выделение кислорода из газовых смесей [3] и получение синтез-газа окислением метана [4]. Для прогнозирования эксплуатационных характеристик таких материалов при высоких температурах и выбора условий проведения их высокотемпературного синтеза необходима информация о термодинамических свойствах и процессах испарения. Наиболее эффективным методом получения указанных данных является масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена [5], или метод высокотемпературной масс-спектрометрии (BTMC).

В данной работе методом BTMC проведено изучение системы SrO-TiO₂-HfO₂. Предлагаемое исследование являлось частью более широкой программы, направленной на изучение термодинамических свойств высокоэнтропийных материалов, содержащих оксиды стронция, титана и гафния, в частности систем Sr-La-Ti-Hf-Fe-O и Sr-La-Ti-Hf-Fe-O-C. Выполненное в настоящей работе моделирование термодинамических свойств системы SrO-TiO₂-HfO₂ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [6] дает возможность, с одной стороны, оценить величины активностей компонентов исследуемой системы, недоступные для прямого экспериментального определения, а с другой стороны, дополнить имеющуюся базу данных энергетических параметров используемой модели для расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем.

Синтез и идентификация образцов

При выборе составов образцов для исследований было необходимо учитывать диапазоны парциальных давлений компонентов системы SrO-TiO₂-HfO₂, доступных для измерений методом BTMC, а также предусмотреть возможность корректного проведения моделирования по полученным экспериментальным данным. Стандартным методом твердофазного синтеза было получено семь образцов в системах SrO-TiO₂, SrO-HfO₂, TiO₂-HfO₂ и Sr(Ti_{0.5}Hf_{0.5})O₃. В качестве исходных веществ были выбраны SrCO₃, TiO₂ и HfO₂. Рассчитанные количества реагентов гомогенизировались в агатовой ступке, полученная смесь спрессовывалась в таблетки, которые прокаливались до постоянного фазового состава в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Оптимальная температура и время прокаливания были выбраны согласно условиям, обеспечивающим постоянный фазовый состав образцов

при увеличении времени прокаливания шихты согласно следующим условиям: температура для всех синтезированных образцов 1723 К, время прокаливания для образцов №№ 1–6 было установлено 20 ч, для образца № 7 — 45 ч. Составы синтезированных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Образцы системы SrO-TiO₂-HfO₂, изученные в настоящей работе

№	Содержание оксидов по синтезу, мол. %			Фазовый состав, мол. %	Результаты анализа методом РФЛА, мол. %
	SrO	TiO ₂	HfO ₂		
1	90	10	—	—	(89±4) SrO : (12±3) TiO ₂
2	50	50	—	—	(49±7) SrO : (51±3) TiO ₂
3	90	—	10	SrHfO ₃ , SrO	(91±4) SrO : (12±3) HfO ₂
4	50	—	50	SrHfO ₃ , HfO ₂	(48±7) SrO : (51±3) HfO ₂
5	—	90	10	TiO ₂ , HfO ₂	87±6) TiO ₂ : (12±3) HfO ₂
6	—	50	50	TiO ₂ , HfO ₂	(48±4) TiO ₂ : (46±8) HfO ₂
7	50	25	25	SrHfO ₃ , SrTiO ₃ , HfO ₂	(49±4) SrO : (26±5) TiO ₂ : (25±4) HfO ₂

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с медным и кобальтовым анодом, элементный состав определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на энергодисперсионном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu) в вакууме. Результаты анализа образцов приведены в табл. 1.

Экспериментальные результаты

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств синтезированных образцов в системе SrO-TiO₂-HfO₂ выполнено методом дифференциальной масс-спектрометрии [5] на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении, равном 30 В. Образцы испарялись из вольфрамовых эффузионных камер, нагреваемых электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66. Для калибровки прибора и в качестве стандарта при определении парциального давления молекулярных форм пара были выбраны соответственно CaF₂ и Ag.

Парциальное давление i -й молекулярной формы пара p_i над исследуемым образцом было определено по формуле

$$p_i = p_{st} \frac{I_i T_i \sigma_{st} \gamma_{st}}{I_{st} T_{st} \sigma_i \gamma_i}, \quad (1)$$

где I_i — интенсивность ионного тока i в масс-спектре пара над образцом; T_i — температура; σ_i — поперечное сечение ионизации молекулярной формы пара i ; γ_i — коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя для иона i , пропорциональный обратному корню из молярной массы иона $1/\sqrt{M_i}$. Индексы i и st относятся к образцу и стандарту. Парциальное давление кислорода над изученным образцом было оценено по формуле Цайферта [7] с привлечением данных о парциальных давлениях пара SrO и TiO₂. Для идентификации ионов в масс-спектрах пара над исследуемой системой были определены их энергии появления соответствующих ионов. Результаты исследования состава пара над изученными образцами приведены в табл. 2.

Установлено, что процессы испарения образцов системы SrO-TiO₂-HfO₂ аналогичны реакциям, протекающим при переходе в пар индивидуальных оксидов:



Таблица 2

Молекулярные формы, идентифицированные в паре над исследованными образцами системы SrO-TiO₂-HfO₂ при различных температурах

№	Содержание оксидов по синтезу, мол. %			T, К	Молекулярные формы в паре
	SrO	TiO ₂	HfO ₂		
1	90	10	—	1590–1845	Sr
				1845–2050	Sr, TiO, TiO ₂
				2050–2285	TiO, TiO ₂
2	50	50	—	1844–2288	Sr, TiO, TiO ₂
3	90	—	10	1560–2320	Sr
				>2800	HfO
4	50	—	50	1745–2325	Sr
				>2800	HfO
5	—	90	10	2150–2565	TiO, TiO ₂
				>2700	HfO
6	—	50	50	2200–2670	TiO, TiO ₂
				>2700	HfO
7	50	25	25	2149–2318	Sr, TiO, TiO ₂
				2613–2853	HfO

В связи с тем, что летучести компонентов системы SrO-TiO₂-HfO₂ значительно различаются, во всех образцах достоверно определена лишь активность компонента, испаряющегося при более низкой температуре. В образцах, содержащих SrO, определялась активность оксида стронция $a(\text{SrO})$, а в образцах системы TiO₂-HfO₂ — активность оксида титана $a(\text{TiO}_2)$ согласно следующим уравнениям:

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p^{1.5}(\text{Sr})}{p_0^{1.5}(\text{Sr})}, \quad (7)$$

$$a(\text{TiO}_2) = \frac{p(\text{TiO}_2)}{p_0(\text{TiO}_2)} = \frac{I(\text{TiO}_2^+)}{I_0(\text{TiO}_2^+)}. \quad (8)$$

В случае, когда атомарный стронций над образцом и стандартом одновременно не наблюдались, величина активности $a(\text{SrO})$ была получена с использованием парциального давления стронция над стандартом $p_0(\text{Sr})$, которое было найдено из температурной зависимости $p_0(\text{Sr})$ над стандартом.

Кроме того, было проведено полное изотермическое испарение образцов №№ 1–6 и рассчитаны концентрационные зависимости активности наиболее летучего компонента. Следует отметить, что активность SrO в образце № 1, полученная для состава SrO:TiO₂ = 50:50, мол. %, в ходе полного испарения, соответствует результатам, полученным ранее в [8], но оказалась на 3 порядка выше, чем активность для того же состава в образце № 2. Одной из возможных причин этого может быть слишком высокая скорость и незначительное время испарения этого образца, из-за чего компоненты во время полного испарения образца № 1 не успевали прореагировать с образованием соединения SrTiO₃ с соответствующим уменьшением активности SrO. Именно по этой причине для дальнейшего моделирования были приняты во внимание только данные, полученные при изучении образца № 2.

Моделирование

Начиная с [9], ОПТАР успешно применялся для моделирования термодинамических свойств оксидных систем. Общий подход и описание метода можно найти в [6]. Наибольший интерес представляет возможность проведения оценочных расчетов термодинамических свойств многокомпонентной системы на основе параметров, полученных при моделировании составляющих ее бинарных систем. В настоящей работе этот подход тестируется сопоставлением активности $a(\text{SrO})$, полученной в трехкомпонентной системе SrO-TiO₂-HfO₂, с величиной, рассчитанной на основе ОПТАР по экспериментальным значениям $a(\text{SrO})$ в системах SrO-TiO₂ и SrO-HfO₂ и $a(\text{TiO}_2)$ в системе TiO₂-HfO₂.

Для моделирования была выбрана решетка с координационным числом 4, в узлах которой размещены структурные элементы SrO, TiO₂ и HfO₂. Каждый структурный элемент занимает один узел решетки и имеет по две контактные точки атомов кислорода и по две контактные точки атома металла.

Энергии взаимнообмена контактов О-О и М-М полагались равными нулю, энергии контактов М-О[Me] и Ме-О[М] считались равными друг другу (М, Ме = Sr, Ti, Hf, в квадратных скобках указаны атомы второй координационной сферы). Такой модели соответствует система шести нелинейных уравнений с четырьмя подгоночными параметрами, которые определялись путем перебора всевозможных их значений при поиске минимума отклонений вычисленных избыточных химических потенциалов компонентов от соответствующих экспериментальных значений. Часть энергетических параметров, относящихся к системам, содержащим HfO_2 , были взяты из ранее опубликованных работ [10; 11].

Расчеты выполнены для температуры 2 300 К, при которой значительная часть диапазона составов исследованных систем лежит в области гомогенности. В качестве экспериментальной основы в расчетах использовались величины активности компонентов, измеренные в эквимольных составах бинарных систем, а именно в образцах № 2 ($a(\text{SrO}) = 0,0003$), № 4 ($a(\text{SrO}) = 0,020$) и № 6 ($a(\text{SrO}) = 0,228$). Результаты расчетов приведены на рис. 1–4.

Полученная в процессе моделирования система энергетических параметров исследуемой системы позволяет вычислить относительные числа связей различного типа в модельной решетке с учетом второй координационной сферы как функции состава. Результаты расчета для сечения $x(\text{TiO}_2) : x(\text{HfO}_2) = 1:1$, мол. дол., системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ приведены на рис. 5.

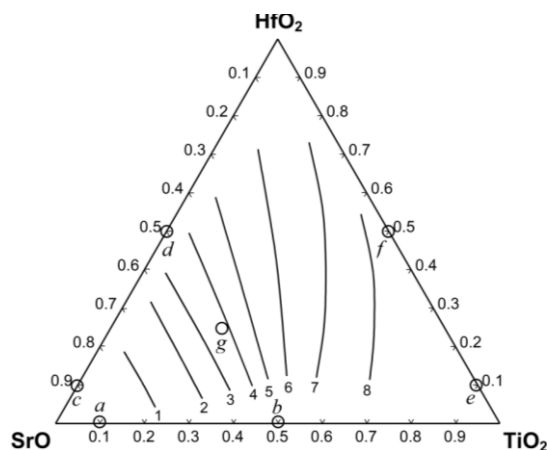


Рис. 1. Кривые изоактивности оксида стронция $a(\text{SrO})$ в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2300 К:

1 — $a(\text{SrO}) = 0,6$; 2 — $a(\text{SrO}) = 0,3$; 3 — $a(\text{SrO}) = 10^{-1}$; 4 — $a(\text{SrO}) = 10^{-2}$;
5 — $a(\text{SrO}) = 10^{-3}$; 6 — $a(\text{SrO}) = 10^{-4}$; 7 — $a(\text{SrO}) = 10^{-5}$; 8 — $a(\text{SrO}) = 10^{-6}$.

Точками a, b, c, d, e, f, g отмечены составы исследованных образцов № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 соответственно

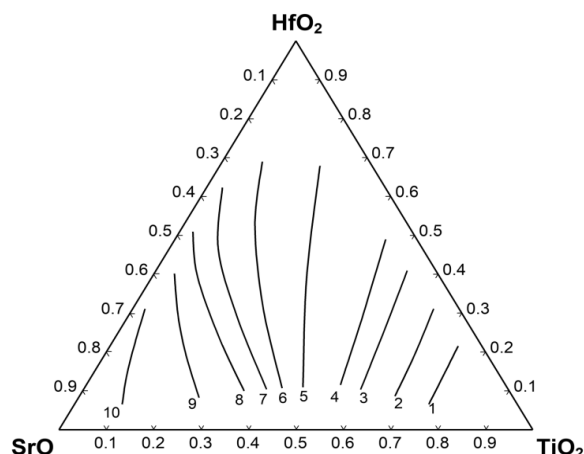


Рис. 2. Кривые изоактивности оксида титана $a(\text{TiO}_2)$ в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2 300 К:

1 — $a(\text{TiO}_2) = 0,6$; 2 — $a(\text{TiO}_2) = 0,4$; 3 — $a(\text{TiO}_2) = 0,2$; 4 — $a(\text{TiO}_2) = 0,1$;
5 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-2}$; 6 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-3}$; 7 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-4}$; 8 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-5}$; 9 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-6}$; 10 — $a(\text{TiO}_2) = 10^{-7}$

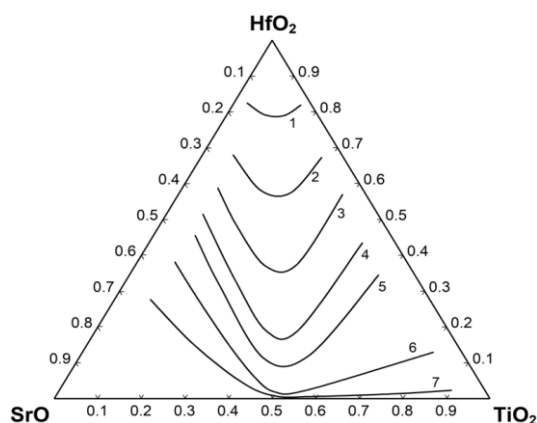


Рис. 3. Кривые изоактивности оксида гафния $a(\text{HfO}_2)$ в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2 300 К:
1 — $a(\text{HfO}_2) = 0,8$; 2 — $a(\text{HfO}_2) = 0,6$; 3 — $a(\text{HfO}_2) = 0,4$; 4 — $a(\text{HfO}_2) = 0,2$;
5 — $a(\text{HfO}_2) = 0,1$; 6 — $a(\text{HfO}_2) = 10^{-2}$; 7 — $a(\text{HfO}_2) = 10^{-3}$

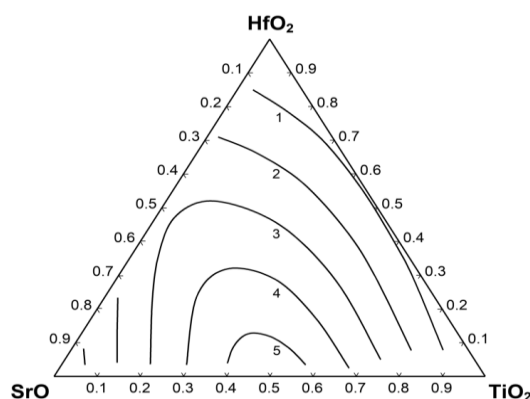


Рис. 4. Кривые постоянных величин избыточной энергии Гиббса ΔG^E , кДж/моль, в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2 300 К:
1 — $\Delta G^E = -20$; 2 — $\Delta G^E = -40$; 3 — $\Delta G^E = -60$; 4 — $\Delta G^E = -80$; 5 — $\Delta G^E = -100$

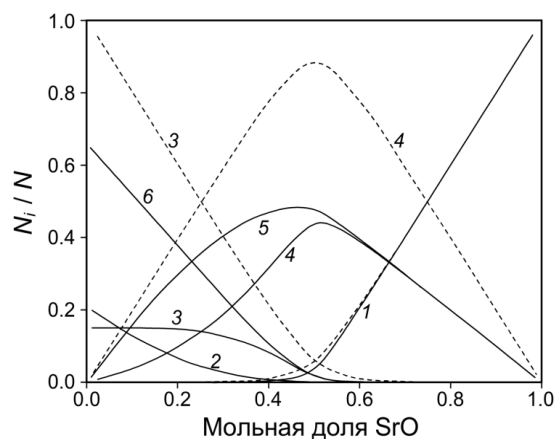


Рис. 5. Относительные числа связей различного типа с учетом второй координационной сферы, рассчитанные на основе ОПТАР для системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ в эквимольном по $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ концентрационном сечении (сплошные линии). Пунктирные кривые соответствуют связям, рассчитанным для бинарной системы SrO-HfO_2 . Цифрами обозначены связи:
1 — $\text{Sr-O}[\text{Sr}]$; 2 — $\text{Ti-O}[\text{Ti}]$; 3 — $\text{Hf-O}[\text{Hf}]$; 4 — $\text{Sr-O}[\text{Hf}]$; 5 — $\text{Sr-O}[\text{Ti}]$; 6 — $\text{Ti-O}[\text{Hf}]$

Обсуждение и выводы

Полученные результаты показывают, что система $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ характеризуется значительными отрицательными отклонениями от идеальности. Для составов с концентрацией оксида стронция менее 50 мол. % наблюдается особенно резкий спад активности SrO , что связано, по-видимому, с образованием соединения SrTiO_3 . Кривые 4 и 5 на рис. 5 демонстрируют более сильное взаимодействие оксидов стронция и титана, что приводит к сдвигу минимума ΔG^E в треугольнике составов (см. рис. 4) в сторону TiO_2 . Рассчитанное для состава № 7 значение активности SrO в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ (см. рис. 1) составило $1,7 \times 10^{-4}$, что находится в соответствии с определенной экспериментально величиной $2,1 \times 10^{-4}$. Таким образом, в результате проведенного исследования еще раз проиллюстрировано, что применение ОРТАР для оценочных расчетов активностей компонентов в многокомпонентных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах вполне обосновано.

Список источников

1. Wang Y. Processing and properties of high entropy carbides // *Adv. Appl. Ceram.* 2022. V. 121, № 2. P. 57–78.
2. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Dabrowski B. Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides // *Solid State Ionics.* 2014. V. 257. P. 23–28.
3. Adánez J., De Diego L. F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Palacios J. M. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion // *Energy and Fuels.* 2004. V. 18, № 2. P. 371–377.
4. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36, № 11. P. 6657–6670.
5. Stolyarova V. L., Semenov G. A. *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems*, Beynon, J. H., Ed., Chichester: Willey, 1994.
6. Barker J. A. Cooperative orientation effects in solutions // *J. Chem Phys.* 1952. V. 20, № 10. P. 1526–1532.
7. Zeifert P. L. Measurement of vapor pressure of refractories. In: I.E. Kempbell (Ed.), *High Temperature Technology*, John Wiley, New York, 1956. P. 485.
8. Rangel-Salinas E., Pisch A., Chatillon C., Bernard C. Mass spectrometric determination of SrO activity in the SrO-TiO_2 system // *ECS Transactions.* 2007. V. 3, № 14. P. 87–98.
9. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1986. Т. 12, № 3. С. 285–292.
10. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. P. e9306.
11. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 791. P. 1207–1212.

References

1. Wang Y. Processing and properties of high entropy carbides. *Adv. Appl. Ceram.*, 2022, vol. 121, no. 2, pp. 57–78.
2. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Dabrowski B. Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 257, pp. 23–28.
3. Adánez J., De Diego L. F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Palacios J. M. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy and Fuels*, 2004, vol. 18, no. 2, pp. 371–377.
4. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 11, pp. 6657–6670.
5. Stolyarova V. L., Semenov G. A. *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems*, Beynon, J. H., Ed., Chichester: Willey, 1994.
6. Barker J. A. Cooperative orientation effects in solutions. *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, no. 10, pp. 1526–1532.
7. Zeifert P. L. *Measurement of vapor pressure of refractories*. In: I. E. Kempbell (Ed.), *High Temperature Technology*, John Wiley, New York, 1956, p. 485.
8. Rangel-Salinas E., Pisch A., Chatillon C., Bernard C. Mass spectrometric determination of SrO activity in the SrO-TiO_2 system. *ECS Transactions*, 2007, vol. 3, no. 14, pp. 87–98.
9. Shultz M. M., Ivanov G. G., Stolyarova V. L., Shahmatkin B. A. Termodinamicheskiye svoistva rasplavov i styokol sistemi $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Thermodynamic properties of melts and glasses in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glasses], 1986, vol. 12, no. 3, pp. 285–292. (In Russ.).

10. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, pp. e9306.
11. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory. *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 791, pp. 1207–1212.

Информация об авторах

В. А. Ворожцов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. Л. Шилов — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

В. Л. Столярова — академик РАН, доктор химических наук, профессор;

С. И. Лопатин — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;

А. В. Федорова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

V. A. Vorozhtcov — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. L. Shilov — PhD (Chemistry), Lead Researcher;

V. L. Stolyarova — Full Member of RAS, DSc (Chemistry), Professor;

S. I. Lopatin — DSc (Chemistry), Professor, Lead Researcher;

A. V. Fedorova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 04.07.2025; принята к публикации 08.07.2025.

The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 04.07.2025; accepted for publication 08.07.2025.

Научная статья
УДК 54.057; 615.91
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.044

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ПРИРОДНЫХ ПРОТОТИПОВ И ИХ ТОКСИЧНОСТЬ ДЛЯ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

Галина Олеговна Калашникова¹, Евгений Константинович Папынов², Олег Олегович Шичалин^{3, 4}, Мария Васильевна Смирнова⁵, Алёна Алексеевна Койгерова⁶, Дарья Владимировна Грязнова⁷, Иван Сергеевич Плаунов⁸, Игорь Валентинович Смирнов⁹, Иван Гундарович Тананаев^{10, 11}, Виктор Нестерович Яковенчук¹²

^{1, 3, 7, 10}Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук (Центр наноматериаловедения), Апатиты, Россия

^{2, 4}Дальневосточный федеральный государственный университет, Владивосток, Россия

^{5, 6}Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук (Научный центр медико-биологических исследований адаптации человека в Арктике), Апатиты, Россия

⁸Мурманский арктический университет, Мурманск, Россия

⁹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹¹Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹²Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹g.kalashnikova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4857-0884>

²papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>

³oleg_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

⁵m.smirnova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9920-1114>

⁶a.koygerova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

⁷d.gryaznova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

⁸plaunov@list.ru

⁹igor_smirnov@khlopin.ru

¹⁰i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

¹²v.yakovenchuk@ksc.ru

Аннотация

Приведены результаты тестирования риска влияния синтетических аналогов титаносиликатных минералов линтисита, зорита, иванюкита, ситинакита и натисита на живые организмы при помощи проведения исследований с использованием раствора, моделирующего состав искусственной плазмы крови (ИПК) (модель *in vitro*), и плодовой мухи *Drosophila melanogaster* (модель *in vivo*).

Ключевые слова:

титаносиликат, синтез, анализ, токсичное влияние

Благодарности:

авторы выражают благодарность сотрудникам ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН (И. Р. Елизаровой и М. Б. Малышевой) за помощь в проведении анализов состава растворов, сотрудникам ГИ ФИЦ КНЦ РАН (Я. А. Пахомовскому, А. В. Базай) за помощь в получении SEM-снимков образцов, А. А. Смирнову (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) за помощь в оформлении материалов.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания Центра наноматериаловедения FMEZ–2025–0051 и при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-585).

Для цитирования:

Функциональные материалы на основе титаносиликатных природных прототипов и их токсичность для живых организмов / Г. О. Калашникова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 252–256. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.044.

Original article

FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON TITANOSILICATES NATURE PROTOTYPES AND THEIR TOXIC INFLUENCE ON LIVING ORGANISMS

Galina O. Kalashnikova¹, Evgeniy K. Papynov², Oleg O. Shichalin^{3, 4}, Maria V. Smirnova⁵, Alyona A. Koygerova⁶, Darya V. Gruaznova⁷, Ivan S. Plaunov⁸, Igor V. Smirnov⁹, Ivan G. Tananaev^{10, 11}, Victor N. Yakovenchuk¹²

© Калашникова Г. О., Папынов Е. К., Шичалин О. О., Смирнова М. В., Койгерова А. А., Грязнова Д. В., Плаунов И. С., Смирнов И. В., Тананаев И. Г., Яковенчук В. Н., 2025

^{1, 3, 7, 10}Federal Research Centre Kola Science Centre of the RAS (Nanomaterials Research Centre), Apatity, Russia

^{2, 4}Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

^{5, 6}Federal Research Centre Kola Science Centre of the RAS (Scientific Center for Biomedical Research on Human Adaptation in the Arctic), Apatity, Russia

⁸Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

⁹St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹¹Federal Research Centre Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

¹²Geological Institute of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

¹g.kalshnikova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4857-0884>

²papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>

³oleg_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

⁵m.smirnova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9920-1114>

⁶a.koygerova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

⁷d.gryaznova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

⁸plaunov@list.ru

⁹igor_smirnov@khlopin.ru

¹⁰i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

¹²v.yakovenchuk@ksc.ru

Abstract

This study presents the results of risk assessment regarding the impact of synthetic analogs of the titanosilicate minerals lintsite, zorite, ivanyukite, sitinakite, and natisite on living organisms. This was achieved through experiments using a solution that simulates the composition of artificial blood plasma (*in vitro* model) and the fruit fly *Drosophila melanogaster* (*in vivo* model).

Keywords:

titanosilicate, synthesis, analysis, toxic influence

Acknowledgments:

The authors express their gratitude to the staff of INEP FRC KSC RAS (Elizarova I. R. and Malysheva M. B.) for their assistance in conducting the analysis of the solution composition, to the staff of GI FRC KSC RAS (Pakhomovsky Ya. A. and Bazai A. V.) for their assistance in obtaining SEM-images of the samples, and to Smirnov A.A. (ICTREMRM FRC KSC RAS) for his assistance in the preparation of the materials.

Funding:

The work was supported by the framework of the state assignment of the Center for Nanomaterial Science FMEZ–2025-0051 and the Ministry of Science and Higher Education of Russia (grant agreement No 075-15-2025-585).

For citation:

Functional materials based on titanosilicates nature prototypes and their toxic influence on living organisms / G. O. Kalashnikova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 252–256. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.044.

Введение

Drosophila melanogaster (Meigen.) (плодовая муха) является идеальной моделью для *in vivo* исследований, в первую очередь генотоксичности, из-за значительного количества генов, идентичных человеческим (более 60 %) и почти 75 % генов, имеющих функциональные гомологи и связанных с заболеваниями человека [1]. В настоящее время дрозофилу рассматривают еще и как модель для токсикологических исследований, разрабатываются протоколы тестов с оценкой состояния разных стадий ее развития [2].

Для проведения экспериментов *in vivo* использовали методику Азаровой [3] с незначительной модификацией. Объектами исследования были выбраны образцы АМ-4 (аналог линтисита), ЕТС-4 (аналог зорита), СИВ (аналог иванюкита) и синтетический аналог ситинакита и натисита. Эксперимент проводили в трех параллелях в пробирках 30 × 150 мм (высота пробирок обеспечивает правильность выполнения анализа на высоту куколок). В опытную среду подмешивали исследуемые пробы в пропорции 1:3, представляющие собой взвесь в 5 %-м этаноле. Мух удаляли из пробирок через 72 ч после появления личинок и производили наблюдение. Эксперимент длился до начала массового окукливания личинок и вылета имаго. Просмотр куколок

и имаго осуществляли с помощью стереобинокулярного микроскопа MC-2-ZOOM вар. 2CR при увеличении 20 (Micromed, Китай, 2022).

Искусственная плазма крови человека (ИПК) — еще одна среда для проверки сорбционных свойств в условиях *in vitro* и, соответственно, потенциально гемолитических и цитологических характеристик, синтезируемых сорбентов, что важно и необходимо для понимания и прогнозирования их биосовместимости с живыми организмами [4].

Для приготовления раствора ИПК была использована методика авторов статьи [5], в которой приведены данные по оценке потенциальной биосовместимости и биоактивности материалов на основе волластонита, состав которых участвует в синтезе апатита в минерализованном модельном растворе крови. Для исследования *in vitro* были отобраны следующие образцы: AM-4, SL3 (протонированная форма AM-4), SIV, SIV-Cs₆₀₀ (керамика на основе SIV-Cs, полученная в результате электроимпульсного спекания при 600 °C), SIV-Cs₁₀₀₀ (керамика на основе SIV-Cs, полученная в результате спекания при 1 000 °C), SIV-Sr₁₀₀₀ (керамика на основе SIV-Sr, полученная в результате спекания при 1 000 °C).

Эксперимент проводили по следующей методике: в химический стакан объемом 600 мл отбирали 350 мл дистиллированной воды, в нем растворяли поочередно следующие соли: NaCl (4 г), NaHCO₃ (0,175 г), KCl (0,122 г), K₂HPO₄·3H₂O (0,114 г), MgCl₂ (0,128 г), CaCl₂ (0,139 г), Na₂SO₄ (0,0355 г). pH среды корректировали раствором 5M HCl с помощью pH-метра в пределах значения 7,4. Полученный раствор переводили в мерную колбу объемом 500 мл и доводили его до метки дистиллированной водой. Эксперименты проводили в термостойких химических стаканах при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж), равном 0,1 ± 0,05 г : 50 мл. Далее образцы выдерживали в термостате в течение 7 сут при температуре +41 °C. После этого отделяли твердую фазу от раствора и анализировали химический состав раствора. Температура +41 °C была выбрана на основании максимально возможной температуры жизнедеятельности организма человека, что позволило бы дать соответствующий прогноз поведения синтетического материала при экстремально возможной температуре тела человека.

Результаты

В случае экспериментов *in vivo* вес имаго был взят как параметр доступности питательных веществ из среды. Отмечены задержки прохождения стадий жизненного цикла *D. Melanogaster*. Соотношение полов по сравнению с контролем достоверно изменялось в пробах с аналогом ситинакита 20 мг/мл, SIV 10 мг/мл, ETS-4 мг/мл и AM-4 20 мг/мл, что может свидетельствовать о некотором стрессовом воздействии. Высота пупариев над средой достоверно уменьшалась по сравнению с контролем во всех концентрациях в случае образцов ситинакита, SIV, AM-4 и натисита. Можно предположить, что исследуемые пробы оказывают влияние на локомоторные функции личинок. По показателю массы имаго достоверные различия с контролем показали пробы SIV 10 мг/мл, натисит 1 и 10 мг/мл. Проба SIV 10 мг/мл оказала воздействие на *D. Melanogaster* по всем взятым параметрам оценки токсичности.

В случае экспериментов *in vitro* зафиксировано, что при контакте ИПК в случае всех сорбентов произошло увеличение концентрации катионов калия, натрия, магния и кальция в растворах после их контакта с ИПК. Исключением стал образец SIV, который при контакте с ИПК немного снизил в нем концентрацию катионов Mg²⁺ и Ca²⁺. Согласно полученным данным микроскопии, морфология поверхности керамических материалов значительно изменяется за 7 сут при постоянном контакте с ИПК. Визуально отмечено, что происходит нарастание нового рифленого матового слоя на поверхности всех образцов керамики SIV-Cs, SIV-Sr, который повторяет морфологию исходной поверхности образца. Химический состав слоя налета определить затруднительно вследствие недостаточной толщины слоя, тем не менее данную проблему можно решить при более длительном контакте материала с раствором ИПК и подготовкой полированного среза образца.

Выводы

На основании данных экспериментов с раствором ИПК можно сделать вывод, что минералоподобные материалы необходимо с осторожностью использовать при их контакте с биологическими жидкостями из-за подтверждения их способности оказывать влияние на химический состав растворов. В то же время необходимо отметить, что керамические материалы не подвергаются серьезным изменениям их морфологии и структуры поверхности, не разрушаются и не аморфизуются в процессе их обработки, что может быть полезным для кратковременного их использования в качестве керамических матриц ^{137}Cs в области медицинской радиохимии. Установлено, что все образцы могут оказывать влияние на химический состав растворов сложного состава в качестве сорбентов, а также влиять на живые организмы (на примере жизненного цикла *D. Melanogaster*).

Список источников

1. Demir E., Demir F. T. *Drosophila: a promising model for evaluating the toxicity of environmental pollutants* // *Karaelmas Sci Engin J.* 2022. V. 12 (1). P. 101–118.
2. Affleck J. G., Walker V. K. *Drosophila as a model for developmental toxicology: using and extending the Drosophotoxicology model* // *Methods Molr Biol.* 2019. V. 1965. P. 139–153.
3. Azarova S. V., Yazikov E. G., Ilinskikh N. N. Using biological testing for evaluation of the environmental hazardousness of waste produced by mining industry in the Republic of Khakassia // *Izvestiya Tomskogo Politeknicheskogo Universiteta.* 2004. V. 307 (4). P. 55–9.
4. Голубева О. Ю., Бразовская Е. Ю., Аликина Ю. А. Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита: синтез, свойства и перспективы применения в медицине // Сборник тезисов VI Российского совещания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023». 2023. С. 18–20.
5. Шичалин О. О. Гибридный микроволновой твердофазный синтез волластонита на основе природного возобновляемого сырья // *Журнал неорганической химии.* 2022. Т. 67, № 9. С. 1266–1273.

References

1. Demir E., Demir F. T. *Drosophila: a promising model for evaluating the toxicity of environmental pollutants.* *Karaelmas Sci Engin J.*, 2022, Vol. 12 (1), pp. 101–118.
2. Affleck J. G., Walker V. K. *Drosophila as a model for developmental toxicology: using and extending the Drosophotoxicology model.* *Methods Molr Biol.*, 2019, Vol. 1965, pp. 139–153.
3. Azarova S. V., Yazikov E. G., Ilinskikh N. N. Using biological testing for evaluation of the environmental hazardousness of waste produced by mining industry in the Republic of Khakassia. *Izvestiya Tomskogo Politeknicheskogo Universiteta*, 2004, Vol. 307 (4), pp. 55–9.
4. Golubeva O. Yu., Brazovskaya E. Yu., Alikina Yu. A. Sloistye silikaty so strukturoj montmorillonita: sintez, svojstva i perspektivy primeneniya v medicine [Layered silicates with montmorillonite structure: synthesis, properties, and prospects for medical applications]. *Sbornik tezisev VI Rossijskogo Soveshchaniya po glinam i glinistym mineralam "GLINY-2023"*, 2023, pp. 18–20.
5. Shichalin O. O. Gibridnyj mikrovolnovoj tverdogfaznyj sintez vollastonita na osnove prirodnogo vozobnovlyаемого syr'ya [Hybrid microwave solid-state synthesis of wollastonite based on natural renewable raw materials]. *Zhurnal neorganicheskoy himii*, 2022, vol. 67, no. 9, pp. 1266–1273. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. О. Калашникова — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Е. К. Папынов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, научный сотрудник;

М. В. Смирнова — научный сотрудник;

А. А. Койгерова — научный сотрудник;

Д. В. Грязнова — инженер;

И. С. Плаунов — магистр;

И. В. Смирнов — доктор химических наук, заведующий кафедрой;

И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, директор, заместитель генерального директора;
В. Н. Яковенчук — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, старший научный сотрудник.

Information about the authors

G. O. Kalashnikova — PhD, Head of the Laboratory;
E. K. Papynov — PhD, Head of the Laboratory;
O. O. Shichalin — PhD, Leading Researcher, Researcher;
M. V. Smirnova — Researcher;
A. A. Koigerova — Researcher;
D. V. Gryaznova — Engineer;
I. S. Plaunov — M. Sc.;
I. V. Smirnov — DSc (Chemistry), Head of the Department;
I. G. Tananaev — Academician of RAS, DSc (Chemistry), Director, Deputy Director General;
V. N. Yakovenchuk — PhD, Leading Researcher, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.08.2025; одобрена после рецензирования 08.09.2025; принята к публикации 22.09.2025.
The article was submitted 18.08.2025; approved after reviewing 08.09.2025; accepted for publication 22.09.2025.

Научная статья
УДК 66.071.6
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045

ОПТИМИЗАЦИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН: РОЛЬ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В РЕГУЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ

**Александра Юрьевна Пулялина¹, Александр Евгеньевич Мухин²,
Галина Олеговна Калашникова³**

^{1, 2}*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия*

^{1, 3}*Центр исследований наноматериалов Кольского научного центра Российской академии наук,
Апатиты, Россия*

¹*a.pulyalina@spbu.ru*

²*st019321@spbu.ru*

³*g.kalashnikova@ksc.ru*

Аннотация

В ходе работы были определены транспортные свойства композитных мембран на основе коммерчески доступного сополиимида и цеолитоподобных титаносиликатных минералов в процессе газоразделения, установлена взаимосвязь данных параметров со структурой мембран и физико-химическими характеристиками. Для исследования последних были привлечены в том числе такие методы, как термогравиметрический анализ, атомно-силовая микроскопия и газоразделение. Показано, что все исследуемые мембраны обладают термической стабильностью и хорошими механическими свойствами, что гарантирует технологичность при сборке мембранных модулей и в других применениях, например, в качестве упаковочных мембран. Установлено, что при создании композитов улучшились индивидуальные транспортные свойства матричного сополиимида: повысилась селективность при разделении промышленно значимых газов.

Ключевые слова:

мембраны, титаносиликаты, газоразделение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке ресурсных центров (РЦ) Санкт-Петербургского государственного университета «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»; «Методы анализа состава веществ»; Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии», Криогенного отдела.

Финансирование:

авторы выражают признательность Российскому научному фонду (грант № 24-23-00374).

Для цитирования:

Пулялина А. Ю., Мухин А. Е., Калашникова О. Г. Оптимизация газоразделительных свойств полимерных мембран: роль титаносиликатных модификаторов в регулировании структуры и транспортных параметров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 257–261. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045.

Original article

OPTIMIZATION OF GAS SEPARATION PROPERTIES OF POLYMER MEMBRANES: THE ROLE OF TITANIUM SILICATE-BASED MODIFIERS IN REGULATING STRUCTURE AND TRANSPORT PARAMETERS

Alexandra Yu. Pulyalina¹, Alexander E. Mukhin², Galina O. Kalashnikova³

^{1, 2}*Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^{1, 3}*Center for Nanomaterial Research, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.pulyalina@spbu.ru*

²*st019321@spbu.ru*

³*g.kalashnikova@ksc.ru*

Abstract

The transport properties of composite membranes based on commercially available copolyimide and zeolite-like titanosilicate minerals were determined in the process of gas separation, and the relationship of these parameters with the structure of the membranes and their physical and chemical characteristics was established. To study the latter, methods such as thermogravimetric analysis, atomic force microscopy, and gas separation were used. It has

been shown that all the membranes under study have thermal stability and good mechanical properties which ensures their suitability for assembly of membrane modules and other applications, such as packaging membranes. It has been established that the individual transport properties of the matrix copolyimide are improved during the composite creation process. This leads to increased selectivity for the separation of industrially significant gases.

Keywords:

membranes, titanosilicates, gas separation

Acknowledgments:

The article was supported by the Resource Centers (RC) of St. Petersburg State University: "Thermogravimetric and Calorimetric Research Methods"; "Methods of Analysis of Substance", the Interdisciplinary RC Nanotechnology and Cryogenic Department.

Funding:

The authors express their gratitude to the Russian Science Foundation (grant No. 24-23-00374).

For citation:

Pulyalina A. Yu., Mukhin A. E., Kalashnikova O. G. Optimization of gas separation properties of polymer membranes: the role of titanium silicate-based modifiers in regulating structure and transport parameters // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 257–261. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.045.

Введение

В настоящее время мембранные процессы активно развиваются и используются в различных областях промышленности. Их широкое применение включает такие процессы, как концентрирование, очистка и разделение промышленно значимых индивидуальных компонентов. При этом применение мембранной технологии не только позволяет решать производственные задачи, но и предотвращает проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Мембранные методы представляют большой интерес, поскольку являются высокоселективными, безотходными, отличаются низкими энергозатратами и простотой оборудования, необходимого для использования мембран в любых сферах производственной и научной деятельности [1; 2]. Одним из направлений, в которых применяются мембранные процессы, является разделение промышленно значимых газовых смесей. Газоразделение — один из самых востребованных мембранных процессов, так как позволяет снизить крайне большие затраты энергии на очистку и переработку производственных отходов. Оно находит применение в таких отраслях, как энергетика, химическая промышленность и экология, а именно позволяет снизить количество выбросов парниковых газов и утилизировать углерод [3–5]. Изучение влияния модифицирующих добавок на транспортные свойства гибридных мембран направлено на улучшение их транспортных характеристик для разделения газов, что может значительно повысить эффективность и экономическую целесообразность применения мембранных технологий в промышленности, а также помочь в оптимизации производственных процессов [6]. Цель настоящей работы состояла в разработке новых гибридных диффузионных мембран и изучении влияния модифицирующей добавки на транспортные свойства гибридных мембран, а также в изучении их структуры, термической стабильности, физико-химических параметров и транспортных характеристик при разделении промышленно значимых газов.

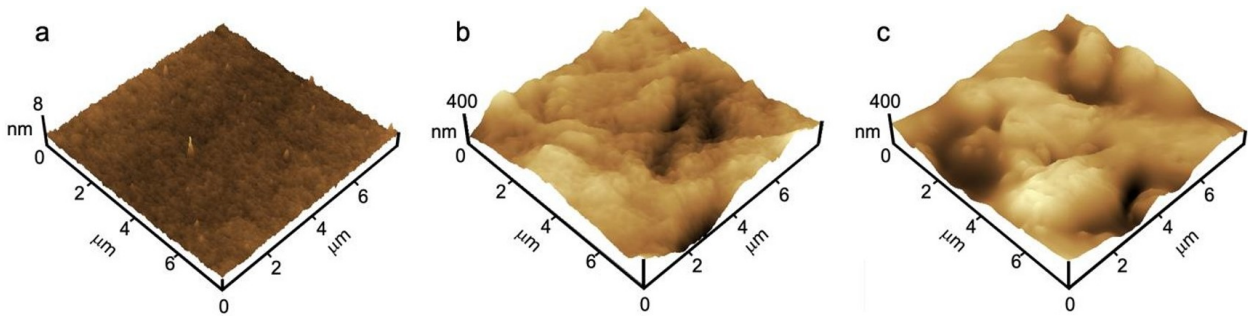
Результаты

Объектами исследования являлись диффузионные непористые мембранные материалы на основе промышленно доступного сополиимида марки P84 и цеолитоподобных модификаторов — титаносиликатных минералов Хибинского массива линтисита и натисита. Были детально изучены структура, физические свойства и газоразделительные параметры.

Термогравиметрический анализ образцов мембран на основе P84, содержащих 20 мас. % линтисита и натисита, был проведен для изучения термической стойкости мембран в зависимости от содержания цеолита при повышении температуры от 25 до 500 °С. Существенное отличие в ходе кривых ТГ для разных типов мембран до 400 °С не отмечено. В области до 100 °С зафиксирована небольшая потеря массы, которая составляет около 2 мас. %, что может быть обусловлено выделением влаги и низкомолекулярных примесей, сорбированных на поверхности мембран. В области от 200 до 300 °С потеря в массе примерно на 6 %.

После 400 °С мы можем также наблюдать потерю в массе у всех видов образцов, но более ярко она выражена у композиционных мембран. Из рисунка следует, что термодеструкция всех мембран начинается в области выше 400 °С. Выбранная в качестве критерия термостабильности потеря 10 % массы полимерного материала (10 °С) наблюдается на кривых ТГА при ~400 °С. Следовательно, мембраны являются термически устойчивыми в широком интервале температур.

На АСМ-изображении (рис., *a*, фрагмент свободной поверхности) видно, что мембрана Р84 была относительно однородной: среднеквадратическая шероховатость поверхности составила 0,4 нм (табл. 1). Введение наполнителя в мембрану оказало существенное влияние на топографию поверхности (см. рис., *б*, *в*).



Поверхность мембран, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ):
a — Р84; *б* — Р84/линтисит; *в* — Р84/натасит

Таблица 1

Значения шероховатости поверхности исследованных мембран,
определенные методом АСМ

Мембрана	Ra, нм	Rq, нм
Р84	0,3	0,4
Р84/натисит	57	70
Р84/линтисит	43	55

Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют, что введение наполнителя в полиимидную матрицу существенно увеличивает значения средней шероховатости (Ra) и среднеквадратичной шероховатости (Rq). Максимальные значения Ra и Rq наблюдаются для мембраны Р84/натисит — 57 и 70 нм соответственно. Повышенная шероховатость поверхности мембран на основе цеолитоподобных модификаторов обеспечивает большее количество сорбционных центров, чем у мембраны из матричного полимера Р84, что значительно влияет на массоперенос в процессе газоразделения.

Анализ транспортных свойств мембран был проведен путем измерения коэффициентов проницаемости индивидуальных газов барометрическим методом с использованием лабораторной высоковакуумной установки при 25 °С. Образец мембраны помещали в мембранный модуль и вакуумировали. Перед измерением проницаемости испытуемый газ подавался на входную поверхность мембраны под постоянным давлением p (150 кПа). Первоначально измерения проводились для мембраны на основе чистого Р84 и для композитных мембран, содержащих до 10 мас. % модификатора — натисита и линтисита. Повышение содержания наполнителя в мембране осуществляли постепенно в силу невозможности предсказания его влияния на механические свойства мембраны в условиях высокого вакуума. Проницаемость определяли по увеличению давления газа Δp в калиброванном объеме V_p ячейки за интервал времени Δt при стационарном режиме проницаемости. Коэффициент проницаемости P выражали в Баррерах (1 Баррер = 10^{-10} см³ (STP) см/(см² с см рт. ст.)). Каждый эксперимент повторяли 3 раза для обеспечения воспроизводимости данных.

По результатам газоразделения (табл. 2) было установлено уменьшение проницаемости мембраны Р84 при введении цеолитоподобного модификатора в полимерную матрицу. В то же время следует отметить, что идеальная селективность для смесей газов повышается для гибридных мембран. Также можно отметить весьма высокий прирост селективности при разделении смесей с азотом для мембраны Р84/(10 %) линтисит. Это может говорить о более высоких значениях коэффициентов растворимости углекислого газа и кислорода по сравнению с N_2 в случае гибридных мембран, что делает мембраны с цеолитоподобными модификаторами крайне перспективными для разделения азотсодержащих газовых смесей.

Таблица 2

Результаты газоразделительного эксперимента

Мембрана	Р, Баррер		Селективность
	He	N ₂	He/N ₂
Р84	4,2	0,056	75
Р84/натисит	3,5	0,038	92
Р84/лентисит	3,39	0,041	83

Выводы

Проведены физико-химические исследования новых диффузионных гибридных мембран на основе сополиимида Р84, модифицированного добавками минералов линтисита и натисита. Показано, что включение цеолитоподобных модификаторов в полимерную матрицу приводит к значительному изменению структуры и поверхности мембран, однако не сопровождается образованием дефектов. На основе газоразделения были получены результаты, которые показывают перспективность внедрения цеолитоподобных титаносиликатных минералов для разделения азотсодержащих газовых смесей.

Список источников

1. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology // Journal GEEJ. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. V. 7, № 2. P. 248–253.
2. Pandey P., Chauhan R.S. Membranes for gas separation // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26, № 6. P. 853–893.
3. Alentiev A. Y. et al. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92, № 6. P. RCR5083.
4. Chawla M. et al. Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation // Chem. Eng. Technol. 2020. V. 43, № 2. P. 184–199.
5. Jeon Y.-W., Lee D.-H. Gas Membranes for CO₂/CH₄ (Biogas) Separation: A Review // Environ. Eng. Sci. 2015. Vol. 3, № 2. P. 71–85.
6. Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L. T. S. A. Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives // Sci. J. Russ. gas Soc. 2024. V. 1, № 43.

Reference

1. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. *Journal GEEJ. Dordrecht: Springer Netherlands*, 1991, V. 7, no. 2, pp. 248–253.
2. Pandey P., Chauhan R. S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, V. 26, no. 6, pp. 853–893.
3. Alentiev A. Y. et al. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, V. 92, no. 6, pp. RCR5083.
4. Chawla M. et al. Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation. *Chem. Eng. Technol.*, 2020, V. 43, no. 2, pp. 184–199.
5. Jeon Y.-W., Lee D.-H. Gas Membranes for CO₂/CH₄ (Biogas) Separation: A Review. *Environ. Eng. Sci.*, 2015, Vol. 3, no. 2, pp. 71–85.

6. Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L. T. S. A. Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives. *Sci. J. Russ. gas Soc.*, 2024, V. 1, no. 43.

Информация об авторах

А. Ю. Пулялина — кандидат химических наук, доцент;

А. Е. Мухин — магистр;

Г. О. Калашникова — кандидат химических наук, заведующий лабораторией синтеза и исследования минералоподобных функциональных материалов.

Information about the authors

A. Yu. Pulyalina — PhD (Chemistry), Researcher;

A. E. Mukhin — Master of Science;

G. O. Kalashnikova — PhD (Technology), Head of the Laboratory for the Synthesis and Research of Mineral-Like Functional Materials.

Статья поступила в редакцию 31.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.
The article was submitted 31.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.

Научная статья
УДК 666.3:666.792.3:666.792.5
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.046

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ РЕАКЦИОННОМ СПЕКАНИИ TiB_2 И TiC

Алина Дмитриевна Быкова

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия, bykova.ad@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4276-5576>

Аннотация

Экспериментально определено, что в результате реакционного спекания керамических материалов из мелкодисперсных порошков в формируемой неравновесной системе $\text{TiB}_2\text{--SiC--C--Si}$ синтезируется стабильная функциональная матрица на основе SiC--TiB_2 . Физико-механические характеристики опытного материала на образцах: $\sigma_{\text{изг}}$ — 415 МПа, E — 310 ГПа, HV — 21 ГПа. В результате реакционного спекания керамических материалов из мелкодисперсных порошков в формируемой неравновесной системе TiC--SiC--C--Si синтезируется нестабильная функциональная матрица на основе SiC--TiC с охрупчивающими побочными соединениями — силицидами титана. Физико-механические характеристики опытного материала на образцах: $\sigma_{\text{изг}}$ — 130 МПа, E — 300 ГПа, HV — 21 ГПа.

Ключевые слова:

керамика, реакционное спекание, карбид титана, диборид титана, карбид кремния, углерод, композиционный материал, силицирование

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 21-73-30019-П).

Финансирование:

грант Российского научного фонда (Соглашение № 21-73-30019-П).

Для цитирования:

Быкова А. Д. Исследование фазовых превращений при реакционном спекании TiB_2 и TiC // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 262–267. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.046.

Original article

STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING REACTION SINTERING OF TiB_2 AND TiC

Alina D. Bykova

NRC "Kurchatov Institute"—CRISM "Prometey", Saint Petersburg, Russia, bykova.ad@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4276-5576>

Abstract

Experimental results demonstrate that reactive sintering of fine ceramic powders in the nonequilibrium $\text{TiB}_2\text{--SiC--C--Si}$ system yields a stable functional SiC--TiB_2 matrix. The synthesized material exhibits the following mechanical properties: flexural strength (σ) = 415 MPa, Young's modulus (E) = 310 GPa, Vickers hardness (HV) = 21 GPa. Conversely, reactive sintering in the TiC--SiC--C--Si system produces an unstable SiC--TiC matrix with embrittling secondary phases—titanium silicides. Mechanical testing reveals degraded performance: flexural strength (σ) = 130 MPa, Young's modulus (E) = 300 GPa, Vickers hardness (HV) = 21 GPa.

Keywords:

ceramics, reaction sintering, titanium carbide, titanium diboride, silicon carbide, carbon, composite material, siliconizing

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the Russian Science Foundation (Agreement No. 21-73-30019-P).

Funding:

Grant from the Russian Science Foundation (Agreement No. 21-73-30019-P).

For citation:

Bykova A. D. Study of phase transformations during reaction sintering of TiB_2 and TiC // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 262–267. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.046.

Введение

Карбид кремния широко используется в современной промышленности благодаря сочетанию комплекса таких свойств, как низкая плотность, высокая прочность и твердость, окислительная стойкость, высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, сохранение прочности при высоких температурах [1–7]. При температуре 1 200 °С в условиях воздействия воздуха карбид

кремния образует защитное оксидное покрытие и может повысить свою жаропрочность до 1 400 °С [8]. С другой стороны, низкая трещиностойкость карбида кремния делает его чувствительным к дефектам и ограничивает сферу его применения [9; 10].

Известно, что введение тугоплавких боридов и карбидов переходных металлов в качестве упрочняющих фаз может повысить функциональные свойства карбидокремниевой керамики. Например, введение упрочняющих фаз, играющих роль дефлекторов трещин, может повысить коэффициент трещиностойкости матрицы карбида кремния [11–13]. В работе [14] горячим прессованием получен карбид кремния, армированный карбидом титана, что позволило существенным образом повысить трещиностойкость композиционного материала (в 1,5 раза), в статье [15] отмечается, что синтез диборида титана непосредственно в матрице карбида кремния подавляет рост зерен, что эффективно сказывается на получаемых физико-механических характеристиках. В доступной научной литературе представлено много информации о влиянии различных методов спекания (горячее прессование, искровое плазменное спекание, жидкофазное спекание) на функциональные свойства композитов SiC–TiB₂ и SiC–TiC, что отражено в обзорной статье [16]. Однако отсутствует системная информация по получению керамических композитов на основе карбида кремния с модифицирующими компонентами при реализации метода реакционного спекания отформованных композиционных порошков. Ввиду широкого применения карбида кремния и потенциальных перспектив его развития в присутствии вторых фаз, в том числе таких, как TiB₂ и TiC, перспективным направлением является получение керамических композитов SiC–TiC и SiC–TiB₂ методом реакционного спекания (силицирования) и исследование их физико-механических свойств.

Цель данной работы — изучение аспектов фазовых превращений в реакционно-спеченных материалах на основе диборида и карбида титана из мелкодисперсных порошков для оценки реакционной активности данных соединений титана и дальнейшей оценки перспектив получения функциональных композиционных матриц SiC–TiB₂ и SiC–TiC.

Результаты

В результате прессования шихты на основе мелкодисперсных порошков TiB₂ и TiC (фракция 1–2 мкм) с добавлением технической сажи (марка К-354), а также фенольной смолы в качестве пластификатора пористость формируемых заготовок составила порядка 48–52 % об. В процессе термообработки расплав кремния пропитывал прессованную заготовку, проходя по поровым каналам и реагируя с углеродным компонентом, при этом осуществлялось образование зародышей карбида кремния с их последующим прорастанием на поверхности исходных боридных и карбидных частиц, что обеспечивало связывание тугоплавкой матрицы в монолитный материал, в соответствии с концепцией реакционного спекания карбидокремниевых материалов [17–24].

Согласно литературным данным [11], химическое взаимодействие кремния и углерода начинается на границе раздела фаз уже при температуре порядка 1 200 °С и становится более интенсивным при температуре выше 1 414 °С, что соответствует началу плавления кремния. Образование жидкой фазы может существенно ускорять реакционную способность. Зерна карбида кремния образуются при насыщении кремниевого расплава углеродом. Заполнение объема пор заготовки карбидом кремния по реакционному механизму характеризуется формированием плотного монолитного керамического материала с относительной плотностью не менее 99 % [17; 23]. Для более детальной оценки фазовых взаимодействий реакционно-спеченных керамик на основе диборида и карбида титана был определен фазовый состав поверхности образцов после термообработки, результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в обоих керамических материалах присутствует фаза карбида кремния как основного продукта реакционного спекания, данный факт связан с обеспечением смачиваемости титановых тугоплавких соединений расплавом кремния (наличие объемного реакционного взаимодействия). Следует также отметить отсутствие модификаций углерода, что говорит о полном его расходе на реакцию силицирования. Наличие в материалах кремниевой составляющей может быть связано с кристаллизацией жидкой фазы в поровых пространствах спекаемых керамик. Необходимо добавить, что пористость заготовок реакционно-спекаемых материалов из карбидокремниевых порошков при идентичном содержании углерода и давлении прессования 100 МПа несколько ниже

(порядка 30–35 % об., за счет использования уплотняемых разнофракционных составов) [21]. Наличие более высокой пористости заготовок в экспериментальном синтезе с большой долей вероятности приводит к повышению объемного содержания непрореагировавшего кремния в композиционных материалах.

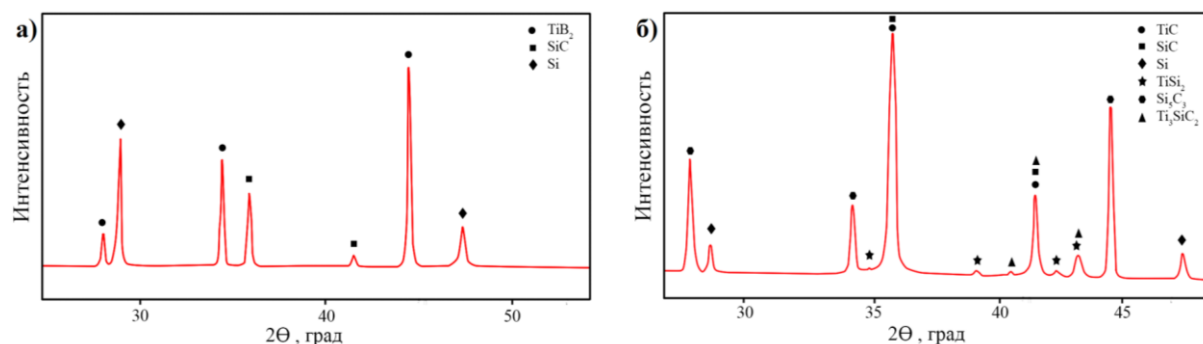


Рис. 1. Дифрактограммы реакционно-спеченных керамик из мелкодисперсных порошков TiB_2 (а) и TiC (б)

Однако в процессе реакционного спекания мы можем наблюдать принципиально различный характер фазовых взаимодействий в неравновесной многокомпонентной системе $\text{TiB}_2(\text{TiC})\text{--SiC--C--Si}$, реакционная способность которой определяется кинетическими особенностями, а именно распределением исходных компонентов относительно друг друга (влияние интенсивности перемешивания порошков), соотношением скорости образования продуктов реакции к изменению концентрации компонентов в объеме с учетом пропитки кремниевым расплавом. Из работ научной группы профессора С. С. Орданьяна [25] известно, что тугоплавкие соединения титана образуют эвтектические системы с карбидом кремния. В частности, температура плавления $T_{\text{пл}}$ для системы SiC--TiB_2 (при содержании 68 % мол. SiC — 32 % мол. TiB_2) составляет 2 250 °С, для SiC--TiC (при содержании 55 % мол. SiC — 45 % мол. TiC) несколько выше — 2 320 °С. Температура реакционного спекания протекает в более низкой области значений, что позволяет говорить об отсутствии взаимодействия диборида и карбида титана с образующимся в ходе спекания SiC .

На рисунке 2, а можно наблюдать характерную структуру реакционно-спеченного керамического материала на основе диборида титана в поперечном сечении, представленную исходными мелкодисперсными частицами, связанными карбидом кремния. Частицы диборида титана имеют четко выраженные границы, в структуре не наблюдается расслоений и трещин. Отдельные зоны структуры, насыщенные карбидом кремния, могут являться негативным следствием скопления агломератов технической сажи при перемешивании порошков.

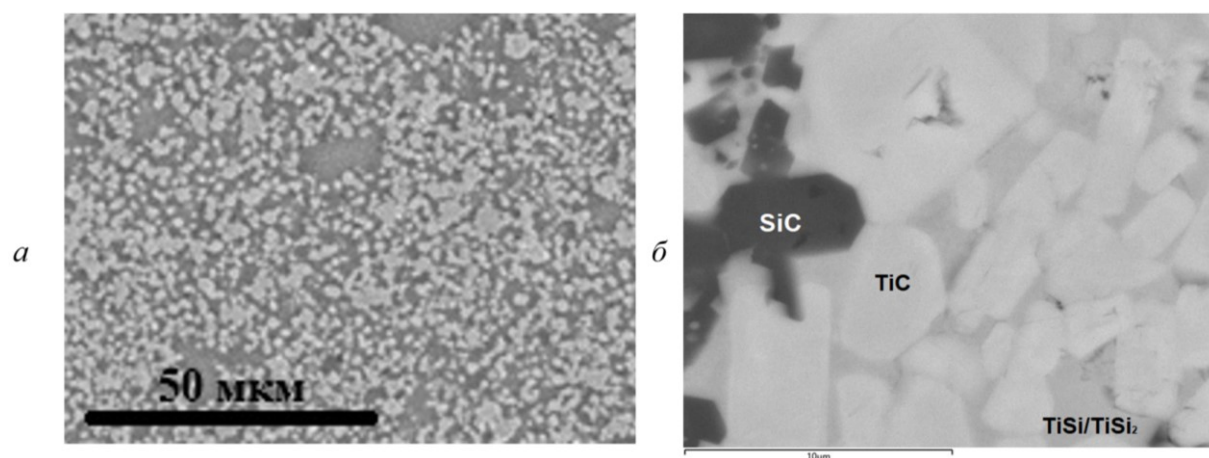


Рис. 2. Структура реакционно-спеченного диборида титана (а) и карбида титана (б)

На рисунке 2, б можно наблюдать отдельный контрастированный участок микроструктуры реакционно-спеченного керамического материала на основе карбида титана. На большом увеличении видно, что между частицами карбида титана идентифицируются светло-серые зоны зёрненного строения, имеющие отличную от карбидокремниевой структуры цветовую гамму. С большой долей вероятности данные зоны являются силицидными соединениями — продуктами частичного распада карбида титана. Ввиду наличия упрочняющих фазовых составляющих и структурной стабильности установлено, что прочностные свойства реакционно-спеченной керамики на основе диборида титана по изгибному критерию (предел прочности на изгиб $\sigma_{изг} = 415$ МПа, модуль упругости $E = 310$ ГПа) существенно выше, чем у керамики на основе карбида титана (предел прочности на изгиб $\sigma_{изг} = 130$ МПа, модуль упругости $E = 300$ ГПа), исходя из усредненных значений по результатам испытаний на серии из пяти образцов (балках) при сопоставимой плотности. Показатели прочности необходимо оценивать с учетом применения порошков однофракционного состава при экспериментальном давлении формования, что требует дальнейшей технологической оптимизации. Интегральная микротвердость HV керамик в межзеренных пространствах титановых тугоплавких соединений составила 21 ГПа, открытая пористость П материалов — 0,5 % об., что характерно для технологии реакционного спекания.

Выводы

Экспериментально определено, что в результате реакционного спекания керамических материалов из мелкодисперсных порошков в формируемой неравновесной системе $TiB_2-SiC-C-Si$ синтезируется стабильная функциональная матрица на основе $SiC-TiB_2$. Физико-механические характеристики опытного материала на образцах: $\sigma_{изг}$ — 415 МПа, E — 310 ГПа, HV — 21 ГПа. Экспериментально определено, что в результате реакционного спекания керамических материалов из мелкодисперсных порошков в формируемой неравновесной системе $TiC-SiC-C-Si$ синтезируется нестабильная функциональная матрица на основе $SiC-TiC$ с охрупчивающими побочными соединениями — силицидами титана. Физико-механические характеристики опытного материала на образцах: $\sigma_{изг}$ — 130 МПа, E — 300 ГПа, HV — 21 ГПа.

Таким образом, результаты практического эксперимента по силицированию керамик продемонстрировали, что композиционный материал на функциональной матрице $SiC-TiB_2$ является наиболее перспективным для оптимизации его применения в машиностроении с целью возможного повышения таких свойств реакционно-спеченных карбидокремниевых керамик, как жаропрочность, трещиностойкость, прочность на изгиб-растяжение-сжатие.

Список источников

1. Ruys A. J. Silicon carbide ceramics structure, properties, and manufacturing. Elsevier, 2023. 585 p.
2. Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry / M. A. Markov [et al.] // J. Machinery Manufacture and Reliability. 2021. Vol. 50, no. 2. P. 158–163. doi:10.3103/S1052618821020096.
3. Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing / V. A. Izhevskiy [et al.] // Ceramica. 2000. Vol. 46 (297). P. 4–13. doi:10.1590/S0366-69132000000100002.
4. Contemporary materials and their application in the construction of special engineering high-temperature objects / A. N. Belyakov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. 2024. Vol. 64, no. 3. P. 256–264. doi:10.1007/s11148-024-00835-3.
5. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials / A. N. Belyakov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. 2023. Vol. 64, no. 3. P. 299–310. doi:10.1007/s11148-024-00842-4.
6. Study of the structural, physical, and mechanical characteristics of reaction-sintered silicon carbide ceramics / A. N. Belyakov [et al.] // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2023. Vol. 52, Suppl. 1. P. S74–S81. doi:10.3103/S1052618823090029.
7. Chin H., Cheong K., Ismail A. A review on die attach materials for SiC-based high-temperature power devices // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. P. 824–832. doi:10.1007/s11663-010-9365-5.
8. Markov M. A., Vikhman S. N., Belyakov A. N. High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. Vol. 96, no. 1. P. 16–20. doi:10.1134/S1070427223010032.
9. Wang W., Lian J., Ru H. Pressureless sintered SiC matrix toughened by in situ synthesized TiB_2 : process conditions and fracture toughness // Ceramics International. 2012. Vol. 38 (3). P. 2079–2085. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.045.

10. Cabrero J., Audubert F., Pailler R. Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites // J. European Ceramic Society. 2011. Vol. 31, no. 3. P. 313–320. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.01.
11. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC–fiber-reinforced SiC–matrix composites: a review / S. Zhu [et al.] // Composites Science and Technology. 1999. Vol. 59, no. 6. P. 833–851. doi:10.1016/S0266-3538(99)00014-7.
12. Zhang L., Yang H., Guo X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers // Scripta Materialia. 2011. Vol. 65, no. 3. P. 186–189. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
13. Wei G., Becher P. Improvements in mechanical properties in SiC by addition of TiC particles // J. American Ceramic Society. 1984. Vol. 67, no. 8. P. 571–574. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19174.x.
14. Endo H., Ueki M., Kubo H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC–TiC composites // J. Materials Science. 1991. Vol. 26. P. 3769–3774. doi:10.1007/BF01184969.
15. Microstructure and materials properties of SiC–TiB₂ particulate composites / C. McMurtry [et al.] // American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 66. P. 325–329.
16. Khodaei M., Yaghobizadeh O., Reza B. Effects of different sintering methods on the properties of SiC–TiC, SiC–TiB₂ composites // Intern. J. refractory metals and hard materials. 2018. Vol. 70. P. 19–31. doi:10.1016/j.jrmhm.2017.09.005.
17. Гаршин А. П., Чулкин С. Г. Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006. 83 с.
18. Самойлов В. М., Породинский И. А. Получение и исследование карбидокремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 67–71.
19. Methods of forming geometrically complex manufactured products from silicon-carbide based, heat-resistant, ceramic materials / M. A. Markov [et al.] // Glass and Ceramics. 2023. Vol. 80, no. 7–8. P. 277–282. doi:10.1007/s10717-023-00598-2.
20. Belyakov A. N., Markov M. A., Chekuryaev A. N. Investigation of the reaction-sintered B₄C–SiC materials produced by hot slip casting // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49, no. 3. P. 306–313. doi:10.1134/S1087659623600060.
21. Effect of the carbon component on the strength of reaction-sintered silicon-carbide ceramics / D. A. Dyuskina [et al.] // J. Machinery Manufacture and Reliability. 2024. Vol. 53, no. 2. P. 121–126. doi:10.1134/S1052618824020055.
22. Investigation of the structure and physicomaterial characteristics of reaction-sintered materials B₄C–SiC / A. N. Belyakov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. 2023. Vol. 64, no. 2. P. 67–70. doi:10.1007/s11148-023-00806-0.
23. К вопросу о получении карбидокремниевых материалов методом реакционного спекания / Л. Н. Дьячкова [и др.] // Инженерно-физический журнал. 1997. Т. 70, № 2. С. 260–263.
24. Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide / Zh. Lu [et al.] // Xi'an jiaotong daxue xuebao. 1999. Vol. 33, no. 4. P. 48–51.
25. Данилович Д. П., Румянцев В. И., Орданьян С. С. Система SiC–TiC–TiB₂ как основа керамоматричных композиционных материалов // Вопросы материаловедения. 2009. no. 4 (60). С. 42–47.

References

1. Ruys A. J. *Silicon carbide ceramics structure, properties, and manufacturing*. Elsevier, 2023, 585 p.
2. Markov M. A., Krasikov A. V., Kravchenko I. N., Erofeev M. N., Bykova A. D., Belyakov A. N. Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2021, Vol. 50, no. 2, pp. 158–163. doi:10.3103/S1052618821020096.
3. Izhevskiy V. A., Genova L. A., Bressiani J. C., Bressiani A. H. Review article: Silicon carbide. Structure, properties and processing. *Ceramica*, 2000, Vol. 46 (297), pp. 4–13. doi:10.1590/S0366-69132000000100002.
4. Belyakov A. N., Markov M. A., Kravchenko I. N., Kashtanov A. D., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G. Contemporary materials and their application in the construction of special engineering high-temperature objects. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2024, Vol. 64, no. 3, pp. 256–264. doi:10.1007/s11148-024-00835-3.
5. Belyakov A. N., Markov M. A., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2023, Vol. 64, no. 3, pp. 299–310. doi:10.1007/s11148-024-00842-4.
6. Belyakov A. N., Markov M. A., Kravchenko I. N., Bykova A. D., Dyuskina D. A., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. Study of the structural, physical, and mechanical characteristics of reaction-sintered silicon carbide ceramics. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2023, Vol. 52, Suppl. 1, pp. S74–S81. doi:10.3103/S1052618823090029.
7. Chin H., Cheong K., Ismail A. A review on die attach materials for SiC-based high-temperature power devices. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2010, Vol. 41, pp. 824–832. doi:10.1007/s11663-010-9365-5.
8. Markov M. A., Vikhman S. N., Belyakov A. N. High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2023, Vol. 96, no. 1, pp. 16–20. doi:10.1134/S1070427223010032.

9. Wang W., Lian J., Ru H. Pressureless sintered SiC matrix toughened by in situ synthesized TiB₂: process conditions and fracture toughness. *Ceramics International*, 2012, Vol. 38 (3), pp. 2079–2085. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.045.
10. Cabrero J., Audubert F., Pailler R. Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, Vol. 31, no. 3, pp. 313–320. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.01.
11. Zhu S., Mizuno M., Kagawa Y., Mutoh Y. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC–fiber-reinforced SiC–matrix composites: a review. *Composites Science and Technology*, 1999, Vol. 59, no. 6, pp. 833–851. doi:10.1016/S0266-3538(99)00014-7.
12. Zhang L., Yang H., Guo X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Materialia*, 2011, Vol. 65, no. 3, pp. 186–189. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.03.034.
13. Wei G., Becher P. Improvements in mechanical properties in SiC by addition of TiC particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, Vol. 67, no. 8, pp. 571–574. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19174.x.
14. Endo H., Ueki M., Kubo H. Microstructure and mechanical properties of hot- pressed SiC–TiC composites. *Journal of Materials Science*, 1991, Vol. 26, pp. 3769–3774. doi:10.1007/BF01184969.
15. McMurtry C., Boecker W., Seshadri S., Zanghi J., Garnier J. Microstructure and materials properties of SiC–TiB₂ particulate composites. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987, Vol. 66, pp. 325–329.
16. Khodaei M., Yaghobizadeh O., Reza B. Effects of different sintering methods on the properties of SiC–TiC, SiC–TiB₂ composites. *International Journal of refractory metals and hard materials*, 2018, Vol. 70, pp. 19–31. doi:10.1016/j.ijrmhm.2017.09.005.
17. Garshin A. P., Chulkin S. G. *Reakcionno-spechennye karbidokremnievye materialy konstrukcionnogo naznacheniya. Fiziko-mekhanicheskie i tribotekhnicheskie svoystva* [Reaction-sintered silicon carbide materials for structural purposes. Physical, mechanical and tribological properties]. Saint Petersburg, Publishing house of the Polytechnic University, 2006, 83 p. (In Russ.).
18. Samoilov V. M., Porodzinsky I. A. Poluchenie i issledovanie karbidokremnievyykh materialov na osnove reakcionnosvyazannogo karbida kremniya [Production and study of silicon carbide materials based on reaction-bonded silicon carbide]. *Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2014, no. 3. pp. 67–71. (In Russ.).
19. Markov M. A., Belyakov A. N., Dyuskina D. A., Chekuryaev A. G., Bykova A. D., Perevislov S. N., Kashtanov A. D. Methods of forming geometrically complex manufactured products from silicon-carbide based, heat-resistant, ceramic materials. *Glass and Ceramics*, 2023, Vol. 80, no. 7–8, pp. 277–282. doi:10.1007/s10717-023-00598-2.
20. Belyakov A. N., Markov M. A., Chekuryaev A. N. Investigation of the reaction-sintered B₄C–SiC materials produced by hot slip casting. *Glass Physics and Chemistry*, 2023, Vol. 49, no. 3, pp. 306–313. doi:10.1134/S1087659623600060.
21. Dyuskina D. A., Markov M. A., Kravchenko I. N., Kashtanov A. D. Effect of the carbon component on the strength of reaction-sintered silicon–carbide ceramics. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2024, Vol. 53, no. 2, pp. 121–126. doi:10.1134/S1052618824020055.
22. Belyakov A. N., Markov M. A., Perevislov S. N., Dyuskina D. A., Chekuryaev A. G., Bykova A. D., Kashtanov A. D. Investigation of the structure and physicomechanical characteristics of reaction-sintered materials B₄C–SiC. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2023, Vol. 64, no. 2, pp. 67–70. doi:10.1007/s11148-023-00806-0.
23. Dyachkova L. N., Zvonarev E. V., Shelekhina V. M., Isupov M. A. K voprosu o poluchenii karbidokremnievyykh materialov metodom reakcionnogo spekaniya [On the issue of obtaining silicon carbide materials by reaction sintering]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal* [Engineering Physics Journal], 1997, Vol. 70, No. 2, pp. 260–263. (In Russ.).
24. Lu Zh., Ziong L., Gao J., Jin Zh. Microstructure, porosity and resistivity in reaction-bonded silicon carbide. *Xi'an jiaotong daxue xuebao*, 1999, Vol. 33, no. 4, pp. 48–51.
25. Danilovich D. P., Rumyantsev V. I., Ordanyan S. S. Sistema SiC–TiC–TiB₂ kak osnova keramomatrichnyykh kompozicionnykh materialov [The SiC–TiC–TiB₂ system as a basis for ceramic matrix composite materials]. *Voprosy materialovedeniya* [Material Science Issues], 2009, no. 4 (60), pp. 42–47. (In Russ.).

Информация об авторе

А. Д. Быкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

A. D. Bykova — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 03.06.2025; одобрена после рецензирования 24.06.2025; принята к публикации 08.07.2025.
The article was submitted 03.06.2025; approved after reviewing 24.06.2025; accepted for publication 08.07.2025.

Научная статья

УДК 553.062/.067, 553.251, 553.21/.24, 515.14

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.047

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛОВ МИНКОВСКОГО И ЧИСЕЛ БЕТТИ НА ПРИМЕРЕ МИКРОТОМОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

**Евгений Александрович Грачев¹, Василий Витальевич Тимошенко²,
Диана Владимировна Мануковская³, Михаил Валерьевич Чернявский⁴,
Андрей Олегович Калашников^{5, 6}**

^{1, 2, 4}Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁵Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁶Инженерная школа, Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

¹grachevea@gmail.com

²timvasv2gg@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-5916-8867>

³d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

⁴chernjavskiy.mv15@physics.msu.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6996-141X>

⁵a.kalashnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6766-7174>

Аннотация

Показано, как работа с функционалами Минковского (M_0 — объем, M_1 — площадь поверхности, M_2 — средняя интегральная кривизна, M_3 — характеристика Эйлера — Пуанкаре и набор чисел Бетти) выявляет связи между разными видами объектов (фазами), размещенными в одном объеме. Наша работа показывает возможности использования инструментария функционалов Минковского и чисел Бетти для описания внутренней структуры сложных материалов на примере минералов реального геологического образца (меймечит, Контозерский комплекс). Большая ценность представленного подхода заключается в количественной характеристике топологических и морфологических особенностей фаз. Изображение для анализа методами алгебраической топологии и интегральной геометрии было получено с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии (X-μCT).

Ключевые слова:

функционалы Минковского, объем, площадь, площадь поверхности, характеристика Эйлера — Пуанкаре, числа Бетти, меймечит, Контозеро

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 Российской академии наук № FMEZ-2025-0055; Геологического института Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2024-0008; Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0055; № FMEZ-2024-0008; МГУ.

Для цитирования:

Получение количественной оценки топологических особенностей трехмерных структур с помощью функционалов Минковского и чисел Бетти на примере микротомографических изображений / Е. А. Грачев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 268–273. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.047.

Original article

OBTAINING A NUMERICAL ESTIMATE OF TOPOLOGICAL FEATURES OF A 3D STRUCTURE USING MINKOWSKI FUNCTIONALS USING X-μCT IMAGES

**Evgeniy A. Grachyov¹, Vasiliy V. Timoshenko², Diana V. Manukovskaya³, Mikhail V. Chernyavskiy⁴,
Andrey O. Kalashnikov^{5, 6}**

^{1, 2, 4}Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁵*Geological Institute—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

⁶*Engineering School of the Apatity branch of the Murmansk Arctic University, Apatity, Russia*

¹*grachevea@gmail.com*

²*timvasv2gg@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-5916-8867>*

³*d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>*

⁴*chernjavskiy.mv15@physics.msu.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6996-141X>*

⁵*a.kalashnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6766-7174>*

Abstract

This study demonstrates how the application of Minkowski functionals (M_0 — volume, M_1 — surface area, M_2 — mean integral curvature, M_3 — Euler-Poincaré characteristic) along with Betti numbers can reveal relationships between different object types (phases) within a shared volume. We showcase the use of Minkowski functionals and Betti numbers for characterizing the internal structure of complex materials, exemplified by minerals from a natural geological sample (meimechite, Kontozero Complex). The significant advantage of the presented approach is its ability to provide quantitative characterization of the topological and morphological properties of the phases. The image used for analysis via algebraic topology and integral geometry was acquired using X-ray computed microtomography (X-ray μ CT).

Keywords:

Minkowski functionals, volume, area, Euler-Poincaré characteristic, Betti numbers, meimechite, Kontozero

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0055; Geological Institute—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2024-0008; Lomonosov Moscow State University.

Funding:

The federal budget on the topics FMEZ-2025-0055, FMEZ-2024-0008, MSU.

For citation:

Obtaining a numerical estimate of topological features of a 3d structure using minkowski functionals using X- μ CT images / E. A. Grachyov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 268–273. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.047.

Введение

На данный момент в науке есть две большие задачи. Во-первых, научное знание благодаря технологии томографирования (X-CT) получает возможность видеть структуры геологических, биологических, материаловедческих образцов в 3D. И для этого раздела важно иметь инструменты обработки информации. В частности, нужны способы выделения типов распределенных в объеме фаз, численной оценки взаимодействия между ними. Без этого инструментария 3D-технологии не более чем красивая иллюстрация знаний, которые можно легко получить и в 2D. Во-вторых, науки о земле на данный момент озабочены поиском таких универсальных характеристик, которые могли бы однозначно описывать формы частиц, минералов, пород и даже месторождений. Вводятся сложные — и часто без понятной физической подоплеки — понятия типа elongation index, roundness index и roughness index (были введены почти сто лет назад) [1]. С тех пор эти показатели и их моделирование только усложняются [2]. Например, в работах [3; 4] введены родственные, но иные понятия — conventional particle shape indicators. Работа [5] посвящена поиску связи между этими индексами. Некоторые геологические атрибуты могут описывать более чем один аспект (например, Phase Specific Interfacial Area (PSIA) может указывать на переплетение зерен [6; 7]). В [5; 8] введены Fourier descriptors, которые тоже формализуют форму частиц, однако эти термины использует зачастую только узкая научная группа. Иногда влияние формы элементов системы на ее различные физические свойства исследуется от противного. Например, в [9] придали пенокерамике конкретную структуру, а потом исследовали прочность. В целом, очевидно, что формализация морфологических особенностей различных структур, в том числе полученных целенаправленно, — весьма актуальная задача. Функционалы Минковского — это M_0 — объем, M_1 — площадь поверхности, M_2 — средняя интегральная кривизна и M_3 — характеристика Эйлера — Пуанкаре, равная знакопеременной сумме чисел Бетти. Числа Бетти — это топологические инварианты, в трехмерном пространстве b_0 — количество объектов фазы, b_1 — количество сквозных

отверстий, b_2 — количество замкнутых пор. Во-первых, если взять все объекты одного типа в объеме (то есть все объекты одной фазы) и поставить для каждого точку в трехмерном пространстве с осями M_0 – M_2 , то, если все объекты образуют плоскость или хотя бы ложатся в облако, это значит, что все эти объекты формировались в одинаковых физических условиях. Таким образом, анализ функционалов Минковского численно покажет, насколько похожими были условия образования объектов. Во-вторых, числа Бетти тоже могут численно показать топологические особенности выделенных фаз: сколько в каждой фазе частиц (b_0), каналов (b_1), есть ли закрытые поры (b_2). Но особенно ценным анализ чисел Бетти является при сравнении фаз попарно, по тройкам и т. д. Например, если количество частиц одной фазы $b_0^{(1)} = 100$, другой фазы $b_0^{(2)} = 100$, то $b_0^{(1)} + b_0^{(2)} = 200$. Если сложить эти фазы в одну и рассмотреть как единое целое, то разные варианты $b_0^{(12)}$ дадут нам различные способы численной оценки топологических особенностей. Анализ для всех возможных сочетаний всех чисел Бетти дает мощный численный инструмент для оценки взаимодействия частиц разных фаз, занимающих один объем. При этом такие показатели просты, понятны и легко вычисляются современными методами. Мы показали применимость этого анализа на примере реального геологического образца меймечита из Контозерского комплекса.

Экспериментальная часть

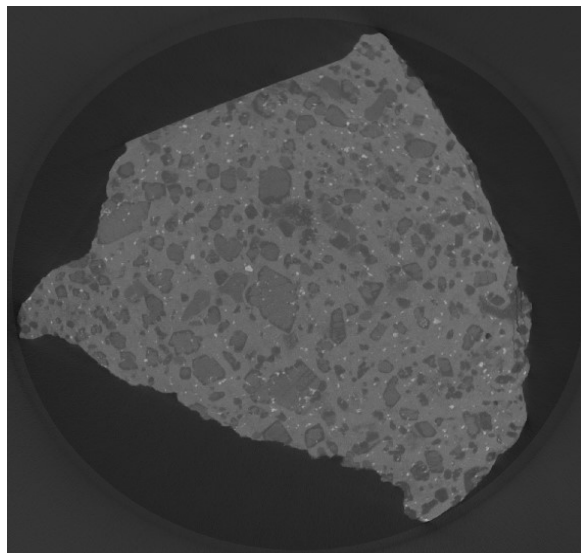
Изученный образец — меймечит из Контозерского вулcano-плутонического комплекса (Кольский полуостров, Северо-Запад России). Структура породы порфировая. В мелкозернистой основной массе встречаются относительно крупные вкрапленники оливина. Основная масса сложена микролитами диопсида, флогопита, шпинелидами и раскристаллизованным вулканическим стеклом. Декристаллизованное вулканическое стекло представляет собой тонкозернистый агрегат гидробиотита и серпентина. Основная мелкозернистая масса содержит глобулы, образования округлой (до 2 мм в диаметре), реже неправильной формы, без какой-либо внутренней структуры. Для получения информации о 3D-структуре образца использовалась высокоразрешающая микрофокусная компьютерная томография (X-μCT) на базе рентгеновской системы компьютерной томографии v|tome|x L240 (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Германия, Берлин). Настройки исследования: увеличение изображения — 17,76 крат; размер вокселя — 51 мкм; тип сканирования — спиральное; количество проекций — 2024; размер изображения проекции — 2024 × 2024; экспозиция — 500 мс; количество изображений одной проекции при усреднении — 3; ускоряющее напряжение рентгеновской трубки — 100 кВ; ток излучателя — 185 мкА. Каждый воксель составил 51 мкм. Линейные размеры образца составляли приблизительно 2 × 2 × 3 см, что соответствует 436 томографическим срезам. Для анализа 3D-изображения использовались программные продукты Avizo Fire, GeoDict, ImageJ/Fiji и др. Вычисление функционалов Минковского и чисел Бетти на цифровых изображениях выполнялось с использованием библиотеки quantimpy на языке Python в среде Jupyter. Для вокселей изображения при вычислении использовалась 26-связность. Регрессионный анализ был выполнен для метрических характеристик M_0 – M_2 ; информация о топологических инвариантах (числах Бетти) рассматривается отдельно.

Результаты

На рисунке представлен срез номер 348 образца из Контозера. Рисунок показывает разделенное изображение среза, полученное в X-μCT (см. рис.), и выделенные по методу мульти-Оцу и связанных компонент 4 фазы. Мы пронумеровали фазы по оттенкам серого: фаза 1 является самой темной и наименее рентгеноплотной, фаза 4 — наиболее светлой и наиболее рентгеноплотной.

Фаза 2 представляет собой округлые, слабо ограненные цельные зерна и соответствует оливину и кальциту, фаза 1 образует оболочки зеленых зерен и соответствует серпентиновым каймам, а самая светлая фракция (фаза 4) — это мелкие отдельные точки, разбросанные по серому полю, соответствует оксишпинелям (магнетиту). Фаза 3 соответствует вмещающей породе и включает все зерна, которые невозможно выделить в силу измерительного ограничения (>51 мкм/воксель). Мы выделили все объекты каждой фазы, для каждого объекта измерили функционалы M_0 – M_2 и в пространстве этих функционалов поместили каждый объект. При построении линейной регрессии выяснилось, что объекты каждой фазы образуют плоскость. Коэффициент детерминации R^2 для фаз составил: фаза 1 — 0,98; фаза 2 — 0,96; фаза 3 — 0,99; фаза 4 — 0,98. Следовательно, результаты регрессионного

анализа обладают статистической значимостью и облако точек для каждой фазы может быть аппроксимировано плоскостью с высокой точностью. Облака точек, построенные для объектов из разных фаз, лежат в разных плоскостях в пространстве координат метрических характеристик M_0 – M_2 .



Срез номер 348 образца из Контозера. Изображение среза, полученное в X-мСТ, и 4 фазы, выделенные по методу мульти-Оцу и связанных компонент

Наиболее интересные результаты были получены при анализе чисел Бетти. Фаза 1 (серпентин). Таких объектов довольно много. Не более половины из них имеют сквозные отверстия, но практически нет закрытых пор. То есть это такие панели, в которые другие фазы впаяны, но насквозь, то есть другие фазы выходят за пределы фазы 1 как минимум с двух сторон. При этом как минимум половина объектов фазы 1, как правило, сплошные. Например, в сечениях, обсуждаемых в работе [10], не совсем ясно, полностью ли серпентин обволакивает зерна оливина. Наши исследования показывают, что фаза 1 не полностью покрывает зерна фазы 2, но закрывает сквозные каналы в них. Фаза 2 (оливин, кальцит). Это множество отдельных зерен с высокоразвитой поверхностью, сквозными отверстиями и закрытыми порами. В среднем на объект приходится 1,35 канала, а закрытые поры — в среднем на каждые 15 зерен. Эта информация дополняет и расширяет известные данные об оливине в лампрофирах Контозерского месторождения. Например, двумерные изображения показывают, что зерно оливина распадается на несколько более мелких и хорошо ограненных в [10]. Наши данные подтверждают, что в объеме эти зерна представляют собой единый массив с большим количеством сквозных туннелей. Парный анализ показал, что часть из них заполнена фазой 1, а часть — агрегированными мелкими частицами фаз 3 и 4. Фаза 3 (вмещающая масса). Каркас, в который встроены другие фазы. Фаза 3 имеет значительно меньше объектов, чем фазы 1 и 2. Согласно морфологии этой фазы, все другие фазы или несколько больших по объему связанных областей встроены в один большой кусок вмещающей породы и все каналы и закрытые поры встроены в них. Остальная часть количества — это небольшие включения этой фазы во всех остальных. Все зерна фаз 1, 2, 4 совместно занимают все закрытые поры фазы 3, и некоторое количество зерен (~10 тыс.) выходит на поверхность образца. Фаза 4 (магнетит). Это ряд цельных мелких зерен. Скорее всего, они внедрены в другие фазы и заполняют в них каналы и поры. Зерна магнетита часто ассоциируют с минералами матрицы-хозяина и вместе с ними заполняют каналы и поры в оливине и серпентине. Прослеживается прямая связь между изменениями чисел Бетти при объединении различных фаз и взаимным пространственным расположением минералов. Оливин (фаза 2) разбит сетью каналов. Зерна оливина естественным образом преобразованы в серпентин (фаза 1) по краям и трещинам. Магнетит (фаза 4) и мелкозернистые минералы матрицы (фаза 3) заполняют каналы в оливине и серпентине. Это подтверждает

происхождение наблюдаемой ассоциации: сначала образуется ранний оливин, затем он замещается серпентином. Мелкозернистые минералы матрицы, которые не разрешаются рентгеновской микротомографией, образуются несколько позже оливина. Магнетит входит в состав мелкозернистой массы и тесно сростается с минералами матрицы.

Выводы

Функционалы Минковского и числа Бетти позволяют эффективно количественно характеризовать морфологию реального геологического образца меймечита из Контозера. Такой метод в перспективе можно применять для количественной характеристики морфологии любых объектов, в том числе синтезированных. Особенно интересно будет применить его к объектам, в которых больше 2 фаз.

Список источников

1. Wadell H. Volume, shape, and roundness of rock particles // *The Journal of Geology*. 1932. V. 40. P. 443–451. DOI: <https://doi.org/10.1086/623964>. 548.
2. Gadelmawla E. S., Koura M. M., Maksoud T. M. A., Elewa I. M., Soliman H. H. Roughness parameters // *Journal of Materials Processing Technology*. 2002. V. 123. P. 133–145. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
3. Mollon G., Zhao J. 3D generation of realistic granular samples based on random fields theory and Fourier shape descriptors // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2014. V. 279. P. 46–65. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cma.2014.06.022>. 559.
4. Su D., Yan W. M. Quantification of angularity of general-shape particles by using Fourier series and a gradient-based approach // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 161. P. 547–554.
5. Wang X., Liang Z., Nie Z., Gong J. Stochastic numerical model of stone-based materials with realistic stone inclusion features // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 197. P. 830–848. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.062>.
6. Navarra A., Grammatikopoulos T., Waters K. Incorporation of geometallurgical modelling into long-term production planning // *Minerals Engineering*, 2018. V. 120. P. 118–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.010>.
7. Little L., Mainza A. N., Becker M., Wiese J. G. Using mineralogical and particle shape analysis to investigate enhanced mineral liberation through phase boundary fracture // *Powder Technology*. 2016. V. 301. P. 794–804. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.052>.
8. Li R.-D., He Sh.-H., Jiang H., Xu Ch., Yang M. Morphology-Controlled Single Rock Particle Breakage: An FDEM Study with Fractal Dimension Analysis // *Fractal Fract*. 2025. V. 9, Iss. 9. Art. 562. DOI: <https://doi.org/10.3390/fractalfract9090562>.
9. Xu Y., Gao Y., Yang X., Tian Ch., Yang Zh., Zhang J. Relationship between topological structures and mechanical properties of artificially architected SiC cellular ceramics: Experimental and numerical study // *Journal of European Ceramic Society*. 2023. V. 43, Iss. 10. P. 4263–4276. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.067>.
10. Забавчик Н. И., Базай А. В. Карбонатные минералы Контозерского палеовулканического комплекса // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2022. Т. 19. С. 107–111. doi: <https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.020>.

References

1. Wadell H. Volume, shape, and roundness of rock particles. *J. Geol.*, 1932, V. 40, pp. 443–451. doi: <https://doi.org/10.1086/623964>. 548.
2. Gadelmawla E. S., Koura M. M., Maksoud T. M. A., Elewa I. M., Soliman H. H. Roughness parameters. *J. Mater. Proc. Techn.*, 2002, V. 123, pp. 133–145. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
3. Mollon G., Zhao J. 3D generation of realistic granular samples based on random fields theory and Fourier shape descriptors. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 2014, V. 279, pp. 46–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cma.2014.06.022>. 559.
4. Su D., Yan W. M. Quantification of angularity of general-shape particles by using Fourier series and a gradient-based approach. *Constr. Build. Mater.*, 2018, V. 161, pp. 547–554.
5. Wang X., Liang Z., Nie Z., Gong J. Stochastic numerical model of stone-based materials with realistic stone inclusion features. *Constr. Build. Mater.*, 2019, V. 197, pp. 830–848. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.062>.
6. Navarra A., Grammatikopoulos T., Waters K. Incorporation of geometallurgical modelling into long-term production planning. *Min. Eng.*, 2018, V. 120, pp. 118–126. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.010>.
7. Little L., Mainza A. N., Becker M., Wiese J. G. Using mineralogical and particle shape analysis to investigate enhanced mineral liberation through phase boundary fracture. *Powd. Techn.*, 2016, V. 301, pp. 794–804. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.052>.

8. Li R.-D., He Sh.-H., Jiang H., Xu Ch., Yang M. Morphology-Controlled Single Rock Particle Breakage: An FDEM Study with Fractal Dimension Analysis. *Fractal Fract.*, 2025, V. 9, Iss. 9, Art. 562. doi: <https://doi.org/10.3390/fractalfract9090562>.
9. Xu Y., Gao Y., Yang X., Tian Ch., Yang Zh., Zhang J. Relationship between topological structures and mechanical properties of artificially architected SiC cellular ceramics: Experimental and numerical study. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2023, V. 43, Iss. 10, pp. 4263–4276. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.067>.
10. Zabavchik N. I., Bazai A. V. Carbonate minerals of the Kontozero palaeovolcanic complex. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences*, 2022, V. 19, pp. 107–111. doi: <https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.020>. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. А. Грачев — кандидат технических наук, доцент;

В. В. Тимошенко — аспирант;

Д. В. Мануковская — младший научный сотрудник;

М. В. Чернявский — аспирант;

А. О. Калашников — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник; директор ИШ АФ МАУ.

Information about the authors

E. A. Grachyov — PhD (Engineering), Associate Professor;

V. V. Timoshenko — Postgraduate Student;

D. V. Manukovskaya — Research Assistant;

M. V. Chernyavskiy — Postgraduate Student;

A. O. Kalashnikov — PhD (Geology), Senior Researcher; Director of ES AB MAU.

Статья поступила в редакцию 14.08.2025; одобрена после рецензирования 28.08.2025; принята к публикации 12.09.2025.
The article was submitted 14.08.2025; approved after reviewing 28.08.2025; accepted for publication 12.09.2025.

