



Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

6/2018 (9)

**ХИМИЯ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

приложение

Апатиты
2018

6/2018 (9)

издается с декабря 2010 г.

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

УДК 54
ISSN 2307-5252

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL

Кольского научного центра

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

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

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

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

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

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

приложение

**Научно-практические проблемы
в области химии и химических
технологий**

**Материалы XII Межрегиональной
научно-технической конференции
молодых ученых, специалистов и
студентов вузов,
Апатиты, 20 апреля 2018 г.**

Издается при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований, проект № 16-33-10082

Научное издание

Технический редактор: В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 24.05.2018. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 7.8. Заказ № 24. Тираж 300 экз.
Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14
www.naukaprint.ru

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

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

Содержание

| | Стр. |
|--|------|
| Орыщенко А. С., Шекин С. И. Применение минеральных компонентов при изготовлении агломерированных флюсов | 7 |
| Базарова Е. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Определение редких и редкоземельных элементов в бадделеитовом концентрате методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой..... | 11 |
| Бобрева Л. А. Комплексные дефекты в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$ и их проявление в инфракрасных спектрах поглощения в области валентных колебаний водородных связей..... | 20 |
| Вдовиченко Д. А., Гостева А. Н., Кузьмич Л. Ф. Получение каталитических композиций на основе оксидов меди и хрома, нанесённых на поверхность БАУ..... | 25 |
| Виноградов В. Ю. Твердофазный синтез $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с применением механоактивации..... | 29 |
| Евстропова П. Е. Синтез композиционного гидроксида титана и его сорбционные свойства по отношению к катионам тяжелых металлов..... | 31 |
| Мудрук Н. В., Кобылец У. Ю. Получение концентрата редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата..... | 34 |
| Кулаева Е. В. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C | 41 |
| Слуковская М. В., Кременецкая И. П., Мосендз И. А., Дрогобужская С. В., Иванова Л. А. Ремедиация антропогенно-нарушенных территорий с использованием серпентинсодержащих отходов..... | 45 |
| Самбуров Г. О., Киселев Ю. Г. Усовершенствование технологии получения соединений титана из обогащенной сфенитовой руды..... | 51 |

| | | |
|---|--|----|
| Николаев В. Г., Сергиянский Е. В., Паливода А. А. | Теоретический расчет температурной зависимости длины поглощающего слоя атомов в графитовом атоизаторе..... | 57 |
| Соколов А. Ю., Касиков А. Г. | Экстракция железа (III) из растворов хлороводородной кислоты 2-октанолом..... | 60 |
| Солодкая П. А., Беликов М. Л. | Фотокаталитические свойства Со-модифицированного диоксида титана на примере различных органических красителей: анилин, ферроин, метиленовый синий..... | 66 |
| Сорокин Д. В., Орлов В. М., Крыжанов М. В. | Исследование кальциетермического восстановления оксида циркония..... | 71 |
| Талалайкин А. А. | Получение и исследование свойств варисторной керамики с содержанием 90 масс.% ZnO..... | 76 |
| Шошина С. И., Дрогобужская С. В. | Волокна ФИБАН для предконцентрирования и очистки природных вод..... | 80 |
| Шувалова А. М., Яничев А. А., Габаин А. А. | Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития разного состава..... | 85 |

Russian Academy of Sciences

6/2018 (9)

УДК 54
ISSN 2307-5252

transactions

Kola Science Centre

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL

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

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

Editorial Council:

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

CHEMISTRY AND MATERIALS application

**Scientific and Practical Approaches
in Chemistry and Technology**

**Proceedings of the XII Interregional
Scientific and Technical Conference
of Young Scientists, Specialists and
University Students,
Apatity, April 20, 2018**

Editorial board:

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

Editors:

A. I. Nikolaev, Corresponding Member of the RAS,
Dr. Sc. (Engineering),
D. P. Domonov, PhD (Chemistry)

Published with the financial support of the Russian
Foundation for Basic Research,
project No. 16-33-10082

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

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

© Federal Research Centre "Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences", 2018

Contents

| | Page |
|--|--|
| Oryshchenko A. S., Shekin S. I. | Application of mineral components in the manufacture of agglomerated fluxes 7 |
| Basarova E. A., Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V. | Determination of rare and rare-earth elements in baddeleite concentrate by mass-spectrometry with inductively coupled plasma..... 11 |
| Bobreva L. A. | Complex defects in the structure of $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0.25):\text{Mg}$ (0.75 wt.%) and $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0.24):\text{Mg}$:(0.63 wt.%) crystals and their manifestation in infrared absorption spectra within the area of valence vibrations of hydrogen bonds..... 20 |
| Vdovichenko D. A., Gosteva A. N., Kuz'mich L. F. | Obtaining catalytic compositions on the basis of copper and chrome oxides, deposited on the bac surface 25 |
| Vinogradov V. Yu. | Solid-phase synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ using mechanical activation..... 29 |
| Evstropova P. E. | Synthesis of composite titanium hidroxide and its sorption properties with respect to heavy metal cations..... 31 |
| Mudruk N. V., Kobylets U. Yu. | Receiving of rare-earth elements concentrate during perovskite concentrate decomposition by nitric acid..... 34 |
| Kulaeva E. V. | Study of phase balances in the system of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C..... 41 |
| Slukovskaya M. V., Kremenetskaya I. P., Mosendz I. A., Drogobuzhskaya S. V., Ivanova L. A. | Remediation of man-made disrupted areas using serpentine-containing mining wastes 45 |
| Samburov G. O., Kiselev Yu. G. | Improvement of technology for production of titanium compounds from the enriched sphenite ore..... 51 |

| | | |
|--|---|----|
| Nikolaev V. G., Sergiyanskiy E. V., Palivoda A. A. | Theoretical calculation of the temperature dependence of the length of the absorbing layer of atoms in a graphite atomizer..... | 57 |
| Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. | Extraction of iron (III) from hydrochloric acid solutions by 2-oktanone..... | 60 |
| Solodkaya P. A., Belikov M. L. | Photo-catalytic properties of Co-modified titanium dioxide using the example of various organic dyes: aniline, ferroin, methylene blue..... | 66 |
| Sorokin D. V., Orlov V. M., Kryzhanov M. V. | Study of calciothermic reduction of zirconium oxide..... | 71 |
| Talalaikin A. A. | Obtaining and research of properties of varistor ceramics containing 90 wt.% ZnO | 76 |
| Shoshina S. I., Drogobuzhskaya S. V. | FIBAN fibers for preconcentration and purification of natural waters..... | 80 |
| Shuvalova A. M., Yanichev A. A., Gabain A. A. | Photoelectric fields in lithium niobate single crystals of different composition..... | 85 |

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.7-11
УДК 621.791.048

А. С. Орыщенко, С. И. Шекин

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов “Прометей” им. И. В. Горынина Национального исследовательского
центра “Курчатовский институт”», Санкт-Петербург, Россия*

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ФЛЮСОВ

Аннотация

Агломерированные флюсы являются распространенными сварочными материалами. Они обладают преимуществами перед плавленными флюсами. Наличие ферросплавов в составе агломерированных флюсов позволяет проводить легирование металла шва в широких пределах различными элементами. Выявлены новые перспективные минеральные компоненты и сплавы, технологии их обработки и применения для изготовления агломерированных флюсов, а также сварочных электродов высокого качества.

Ключевые слова:

агломерированные флюсы, сварочные материалы, минеральные компоненты, минеральные сплавы, лимитируемые примеси.

A. S. Oryshchenko, S. I. Shekin

*The Federal State Unitary Enterprise
“Central Research Institute of Structural Materials «Prometey»
Named by I. V. Gorynin of National Research Center «Kurchatov Institute»”,
St. Petersburg, Russia*

APPLICATION OF MINERAL COMPONENTS IN THE MANUFACTURE OF AGGLOMERATED FLUXES

Abstract

Agglomerated fluxes are common welding materials. They have advantages over cheese fluxes. The presence of ferroalloys composed of agglomerated fluxes allows alloying metal seam in widely different elements. New prospective mineral components, alloys, processing technology and application for manufacturing agglomerated fluxes and welding electrodes of high quality are identified.

Keywords:

agglomerated fluxes, welding materials, mineral components, mineral alloys, limited impurities.

В настоящее время агломерированные флюсы являются распространенным сварочным материалом для дуговой автоматической сварки. Такие флюсы, сохраняя основные преимущества плавленых флюсов, дают возможность тщательно раскислить металл шва, легировать его в широких пределах различными элементами. Поскольку агломерированные флюсы не проходят в процессе изготовления стадию сплавления, они выделяют при сварке большое количество газов в дуговой промежуток, снижая парциальное давление водорода и азота, попадающего из воздуха. Наличие ферросплавов в составе агломерированных флюсов позволяет получать легирование металла шва элементами, которые не могут быть введены в шов через проволоку. Кроме того, отсутствие стадии сплавления компонентов позволяет не учитывать взаимную растворимость этих компонентов при выборе состава флюса. Все эти преимущества обусловили преобладающее применение флюсов такого типа в тех случаях, когда предъявляются повышенные требования к металлу шва по работе удара, чистоте по неметаллическим включениям, а также при необходимости сварки по ржавому металлу.

На практике агломерированные флюсы используются как для сварки металлоконструкций общего назначения, так и для ответственных конструкций, в том числе из хладостойких сталей, где требуется обеспечить высокую хладостойкость металла шва при температуре до -60 °С. Следует отметить, что современные требования к сварным соединениям хладостойких сталей в части обеспечения стойкости к хрупкому разрушению являются достаточно жесткими [1, 2].

Кроме того, агломерированные флюсы обеспечивают при сварке высокие технологические свойства (хорошую отделимость шлаковой корки с поверхности шва, хорошее формирование шва, устойчивость горения дуги), низкое содержание неметаллических включений и, как следствие, высокие служебные показатели сварного соединения.

Наиболее высокие механические свойства металла шва и стойкость против образования трещин обеспечивают агломерированные флюсы флюоритно-основного типа, которые содержат суммарные $MgO + CaO + MnO + CaF_2 \geq 50$ % при этом $CaF_2 \geq 15$ %, а $SiO_2 \leq 20$ %. Эти флюсы, как правило, являются высокоосновными, обеспечивают достаточно низкое содержание кислорода в металле шва и способствуют его десульфурации. Именно флюоритно-основные флюсы в сочетании с соответствующими легированными проволоками применяются для сварки наиболее ответственных металлоконструкций, работающих в условиях низких температур.

Нужно отметить, что обеспечение необходимого качества изготовления сварочных материалов (не только агломерированных флюсов, но также электродов и порошковых проволок) в значительной степени зависит от качества применяемых компонентов. Последние исследования, проведенные в том числе и в нашем институте [3–8], позволили определить новые перспективные минеральные компоненты, технологии их обработки и применения для изготовления агломерированных флюсов, а также сварочных электродов.

Были разработаны новые синтетические компоненты на основе композиции алюмосиликатов кальция, нефелина и сфена, диоксида титана, оксидов кальция и магния — минеральные сплавы, использование которых позволило нейтрализовать повышенную активность к жидкому стеклу нефелина и сфена, традиционных компонентов — мрамора, глинозема, поташа, диоксида титана, плавикового шпата. Исследователями [3–5] было установлено, что минеральные сплавы являются надежным средством предотвращения взаимодействия компонентов с жидким стеклом, способствуют созданию необходимых условий для равномерного расплавления покрытия и управления свойствами шлака «на капле», «в сварочной ванне» при формировании потребительских свойств сварочных электродов как при сварке, так и эксплуатационных характеристик металла сварных швов. Использование таких сплавов приводит к существенному улучшению характеристик пластичности и вязкости металла шва и сварного соединения в целом [3–6].

Применение минерального сырья Мурманской области — нефелина и сфена, титаномагнетита, оливинита, минерального сырья других регионов потребует пересмотра рабочих рецептур сварочных агломерированных флюсов и электродов.

Имеющийся в институте опыт свидетельствует о том, что переработку рецептур флюсов и покрытия сварочных электродов следует производить с использованием компьютерных технологий и диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем на основе постоянства состава шлака применительно к назначению и области применения выпускаемых марок сварочных агломерированных флюсов электродов.

Большая работа по изучению возможности применения минерального сырья Мурманской области была проведена авторами [3]. Были выделены перспективные материалы (рис. 1), а также технологии их переработки для обеспечения требований, предъявляемых к компонентам сварочных материалов. На основе этих и аналогичных исследований в дальнейшем необходимо продолжать работу по внедрению перспективного минерального сырья Северо-Запада, а также других регионов России, в производство сварочных материалов.

| ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, % | | | | | | |
|---|---|---|-----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------|
| | Титаносодержащее сырье, % масс. | | | | | |
| | ильменит (Гремяха-Вьрмеское) | перовскит (Африкандское) | сфен ¹ (Хибинские) | титаномагнетит (Хибинские) | титановый шлак из титаномагнетита ² (Хибинские) | |
| SiO ₂ | 0,49 | 3,7–4,7 | 31,2 | 0,50–0,60 | 9,7 | |
| CaO | – | 34,5–36,3 | 25,2 | 1,00–1,20 | 2,4 | |
| MgO | 3,60 | 0,15–0,23 | 0,65 | – | 1,5 | |
| Al ₂ O ₃ | 0,63 | 0,6–1,3 | 0,30 | 0,37–0,41 | 8,9 | |
| Fe ₂ O ₃ | 6,97 | 3,2–3,6 | 1,90 | 76,8–77,5 | – | |
| FeO | 36,89 | – | 0,60 | 76,8–77,5 | 9,0 | |
| MnO | 0,92 | – | 0,75 | 1,70–1,80 | – | |
| Na ₂ O | <0,03 | 0,4–0,6 | 0,65 | 0,40–0,50 | – | |
| K ₂ O | – | До 0,3 | 0,20 | 0,40–0,50 | – | |
| TiO ₂ | 50,62 | 48,0–52,0 | 37,0 | 17,0–18,3 | 68,3 | |
| V ₂ O ₅ | <0,04 | – | – | 0,50–0,55 | 0,2 | |
| P ₂ O ₅ | – | – | 0,03 | 0,03–0,10 | 0,04 | |
| SO ₃ | – | – | 0,05 | 0,05–0,10 | 0,05 | |
| Магний-кальциевое сырье | | | | | | |
| | доломит (Хибинское) | форстерит ¹ (Ковдорское) | оливинит (Ковдорское) | лунит ¹ (Сопчеозерское) | диопсид ¹ (Ковдорское) | мелилит (Ковдорское) |
| SiO ₂ | 4,45 | 40,6 | 37,2 | 40,02 | 55,4 | 38,4 |
| CaO | 25,3 | 0,6 | 0,7 | 0,74 | 24,6 | 35,1 |
| MgO | 18,0 | 51,9 | 40,0 | 46,26 | 14,5 | 9,1 |
| Al ₂ O ₃ | <0,11 | – | 0,6 | 1,12 | 1,3 | 3,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 | – | 5,4 | 2,29 | 2,1 | 9,1 |
| FeO | – | 5,4 | 12,9 | 6,07 | 1,5 | 2,8 |
| MnO | – | – | 0,18 | 0,12 | 0,07 | 0,05 |
| Na ₂ O | – | – | 0,21 | 0,065 | 0,20 | 2,3 |
| K ₂ O | – | 0,05 | 0,14 | –0,05 | 0,10 | 0,08 |
| TiO ₂ | – | 0,14 | 0,16 | 0,04 | 0,4 | – |
| P ₂ O ₅ | 0,027 | 0,048 | 0,015 | 0,02 | 0,054 | 0,056 |
| SO ₃ | 0,014 | 0,012 | 0,006 | –0,05 | 0,13 | – |
| Альмосиликатное сырье | | | | | | |
| | мусковит (Чупинское) | флогопит ¹ (Ковдорское) | кнанит ¹ (Хизоварское) | нефелин (Хибинское) | кварц – полевой шпат (Енсское) | |
| SiO ₂ | 45,5 | 40,6 | 40,6 | 43,7 | 73,90 | |
| CaO | – | – | 0,3 | 0,02 | 0,74 | |
| MgO | 0,85 | 23,2 | 0,05 | 0,02 | 0,021 | |
| Al ₂ O ₃ | 32,5 | 12,2 | 56,6 | 28,92 | 14,86 | |
| Fe ₂ O ₃ | 1,0 | 3,1 | 0,64 | 1,51 | 0,14 | |
| FeO | 1,2 | 2,9 | – | – | – | |
| Na ₂ O | 0,8 | 0,7 | 0,04 | 14,17 | 2,43 | |
| K ₂ O | 9,7 | 8,4 | 0,03 | 7,81 | 7,85 | |
| TiO ₂ | – | – | 1,14 | 0,04 | – | |
| P ₂ O ₅ | 0,012 | 0,026 | – | 0,03 | – | |
| SO ₃ | – | 0,030 | 0,05 | – | – | |
| Новые продукты с РЗЭ, в пересчете на прокаленный продукт при 750°C (в стали исследования) | | | | | | |
| | феррогель (получен из FeCl ₃ марки «чистый») | концентраты (кроме нефелинового), выделенные из оливинитовой руды Хабозерского месторождения. | | | | |
| | | нефелиновый | оливинитовый | лизардитовый | антигоритовый | |
| SiO ₂ | 0,18 | 42,9 | 40,8 | 51,76 | 47,9 | |
| CaO | 0,03 | 0,02 | 0,83 | 0,35 | 1,29 | |
| MgO | – | 0,02 | 43,77 | 46,74 | 26,3 | |
| Al ₂ O ₃ | 0,04 | 28,6 | 0,78 | 0,98 | 3,82 | |
| Fe ₂ O ₃ | 95,1 | 1,45 | – | 0,96 | 16,07 | |
| FeO | – | – | 13,90 | – | – | |
| Na ₂ O | 1,32 | 14,08 | – | – | – | |
| K ₂ O | 0,03 | 7,81 | – | – | – | |
| TiO ₂ | – | 0,04 | – | – | – | |
| P ₂ O ₅ | – | 0,03 | – | – | – | |
| Ln ₂ O ₃ | 0,78 в прок. | 1,07 | 0,75 | 1,84 | 0,89 | |

¹ Продукты подвергались очистке от примесей фосфора и серы.

² Шлак получен из титаномагнетитового концентрата Хибинского месторождения финской фирмой "Оуткумпу" и подвергнут нами очистке от примесей фосфора и серы.

Рис. 1. Перспективные минеральные компоненты для сварочных материалов Мурманской области по данным [3]

Общим требованием, предъявляемым к сырьевым материалам для производства агломерированных флюсов, является постоянство их химического состава. Нежелательно применение таких природных минералов, состав которых колеблется. Компоненты, отвечающие требованиям нормативных документов, установленным для электродных покрытий, пригодны и для производства агломерированных флюсов. Кроме того, важно, особенно для производства специальных флюсов и электродов, обеспечить низкий уровень содержания серы и фосфора в минеральных компонентах — не более 0,05 % по массе, так как от этого зависит качество получаемых сварочных материалов.

Что касается объемов потребления сварочных флюсов и соответственно компонентов для них, то в РФ это оценочно 50–60 тыс. т в год. С учетом производства электродов и в перспективе — порошковых проволок, соответствующее потребление существенно выше (в несколько раз).

Литература

1. Правила классификации и постройки морских судов // Российский морской регистр судоходства. СПб., 2015.
2. Правила классификации, постройки и оборудования плавучих буровых установок и морских стационарных платформ // Российский морской регистр судоходства. СПб., 2014.
3. Калинин В. Т., Рыбин В. В., Малышевский В. А., Николаев А. И., Брусницын Ю. Д., Авакумов Ю. В. Перспективы использования минерального и техногенного сырья Мурманской области для производства сварочных материалов и флюсов // Вопросы материаловедения. 2009. № 3 (59). С. 404–414.
4. Малышевский В. А., Брусницын Ю. Д., Кашенко Д. А., Калинин В. Т., Николаев А. И. К концепции формирования потребительских свойств сварочных материалов и эксплуатационных характеристик металла сварных швов хладостойких сталей // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25–30 сент. 2011 г.). Т. 3. С. 259.
5. Горынин И. В., Орыщенко А. С., Малышевский В. А., Брусницын Ю. Д., Калинин В. Т., Николаев А. И. Гидроксильные группы в сварочных материалах: источники, последствия и предотвращение // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5. С. 40–44.
6. Пименов А. В., Шекин С. И. Исследование влияния рудоминеральных и синтетических компонентов на сварочно-технологические свойства флюса и механические свойства металла шва // Вопросы материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 146–153.
7. Калинин В. Т., Николаев А. И., Рыбин В. В., Брусницын Ю. Д., Малышевский В. А., Петров В. Б. Изучение взаимодействия компонентов сварочных материалов с жидким стеклом // Вопросы материаловедения. 2008. № 3 (55). С. 31–40.
8. Брусницын Ю. Д., Кашенко Д. А., Малышевский В. А., Рыбин В. В., Шекин С. И., Калинин В. Т., Николаев А. И., Бураков Р. В., Быков А. Н., Захватаев С. В., Москалев И. Д., Харченко И. В. Обработка композиций минеральных сплавов и промышленной технологии их изготовления с использованием минерального сырья Кольского полуострова // Петраньевские чтения. Сварочные материалы (к 70-летию создания электродов УОНИ-13). Доклады междунар. науч.-техн. конф. 18–22 мая 2009 г. С. 90–102.

Сведения об авторах

Орыщенко Алексей Сергеевич,

доктор технических наук, генеральный директор
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»
им. И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»»,
Россия, г. Санкт-Петербург, 191015, ул. Шпалерная, 49, тел.: (812) 3349410,
факс: (812) 7103756, e-mail: mail@crism.ru

Шекин Сергей Игоревич,

заместитель начальника опытного сварочного производства
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»
им. И. В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»»,
Россия, г. Санкт-Петербург, 191015, ул. Шпалерная, 49, тел.: (812) 3349410,
факс: (812) 7103756, e-mail: mail@crism.ru

Oryshchenko Aleksey Sergeevich,

Dr. Sc. (Engineering), Director-General
Federal State Unitary Enterprise «Central Research Institute of Structural Materials «Prometey»
Named by I. V. Gorynin of National Research Center «Kurchatov Institute»», Russia, St. Petersburg,
191015, Shpalernaya, 49, tel.: (812) 3349410, fax: (812) 7103756, e-mail: mail@crism.ru

Shekin Sergey Igorevich,

Deputy Chief Pilot of Welding Production
Federal State Unitary Enterprise «Central Research Institute of Structural Materials «Prometey»
Named by I. V. Gorynin of National Research Center «Kurchatov Institute»», Russia, St. Petersburg,
191015, Shpalernaya, 49, tel.: (812) 3349410, fax: (812) 7103756, e-mail: mail@crism.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.11-20

УДК 543.51, 543.067.2

Е. А. Базарова¹, А. И. Новиков², С. В. Дрогобужская^{1, 2}

¹ Мурманский государственный технический университет

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БАДДЕЛЕИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Аннотация

Разработаны методики ИСП МС определения редких и редкоземельных элементов в бадделеитовом концентрате после кислотного разложения и разложения сплавлением, оценена правильность методик посредством анализа ГСО состава пород и руд. Разработан способ приготовления пробы для прямого определения микропримесей в бадделеитовом концентрате методом ЛА ИСП МС, показана равномерность распределения элементов в приготовленных образцах. Исследовано влияние параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата, выбраны оптимальные условия и разработан способ приготовления пробы. Проведен анализ бадделеитового концентрата методом ЛА ИСП МС. При использовании градуировки прибора по растворам или стандарту СГ-4 получены результаты, которые согласуются с данными после разложения сплавлением.

Ключевые слова:

бадделеитовый концентрат, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, редкие элементы, редкоземельные элементы.

E. A. Basarova¹, A. I. Novikov², S. V. Drogobuzhskaya^{1, 2}

¹ *Murmansk State Technical University*

² *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

DETERMINATION OF RARE AND RARE-EARTH ELEMENTS IN BADDELEYITE CONCENTRATE BY MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

Abstract

Methods of determination of rare and rare-earth elements by ICP MS in baddeleyite concentrate after acid decomposition and decomposition with melting were developed. Internal quality control of the analysis results was checked in the analysis of reference materials of rocks and ores. A method of sample preparation for direct determination of trace impurities in baddeleyite concentrate by LA ICP MS was developed. The uniform distribution of elements in the prepared samples is shown. The influence of laser radiation parameters on the evaporation process of baddeleyite concentrate tablets was studied, optimal conditions were selected and a method of sample preparation was developed. The analysis of baddeleyite concentrate by LA ICP MS was carried out. The results obtained by using the instrument calibration according to solutions or standard SG-4 are consistent with the data after decomposition by fusion.

Keywords:

baddeleyite concentrate, mass-spectrometry with inductively coupled plasma, laser ablation, rare element, rare-earth elements.

Введение

В пределах материковой части Арктики располагаются уникальные запасы руд различного состава, в том числе редких и редкоземельных элементов (РЗЭ). Потенциал Кольского полуострова представлен крупными и средними месторождениями этих элементов. Всё возрастающие требования к аналитическому контролю элементного состава руд редкометалльных месторождений влекут за собой необходимость разработки новых методик и совершенствование существующих. Важной задачей является определение большого числа элементов с низким пределом обнаружения и хорошими метрологическими характеристиками без отделения матрицы.

Среди наиболее распространенных методов анализа редких и редкоземельных элементов в геологических материалах и первичных концентратах можно выделить нейтронно-активационный анализ (НАА), масс-спектрометрию с изотопным разбавлением (ИР МС), атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС). НАА и ИР МС проявляют достаточную чувствительность в отношении обнаружения большинства РЗЭ, соответствующих их содержанию в геосфере. Однако эти методы достаточно дороги и требуют много времени. Более того, ИР МС нельзя применять к моноизотопным элементам таким, как: Y, Pr, Tb, Ho и Tm. ИСП АЭС позволяет быстро анализировать РЗЭ в многоэлементном режиме с достаточной чувствительностью, но его эффективность для многих РЗЭ ослаблена сложностью их спектров излучения, а также рядом серьезных помех матричных элементов. Кроме того, чувствительности метода не всегда хватает для определения «тяжелых» РЗЭ. С другой стороны, ИСП МС обеспечивает более простые спектры и более низкие пределы обнаружения, чем ИСП АЭС, что позволяет определять элементы в образцах, обычно избегая отделения матрицы. ИСП МС обладает широким линейным динамическим диапазоном, это эффективный

и высокочувствительный метод многоэлементного анализа в широком диапазоне концентраций [1], обеспечивает инструментальную возможность определения редких и редкоземельных элементов в растворах на уровне до 10^{-12} г/мл. Прогресс в элементном анализе, связанный с применением нового метода, определил необходимость разработки новых методик химической пробоподготовки геологических образцов для обеспечения полноты перевода в раствор элементов с разными химическими свойствами и оценку устойчивости полученного раствора [2]. Подготовка анализируемых образцов для введения в масс-спектрометр является важной частью процесса [3]. ИСП МС позволяет работать как с жидкими, так и твердыми образцами. Большинство существующих методик предполагает первый вариант метода. Однако, возможно прямое введение твердых образцов в индуктивную плазму с помощью лазерного испарителя. Такой вариант анализа (ЛА ИСП МС) позволяет избежать связанных с переводом исследуемых образцов в раствор проблем — минимизировать загрязнения, устранить или снизить (по сравнению с растворами) полиатомные наложения, существующие в ИСП МС. Метод ЛА ИСП МС более широко распространен в зарубежной практике и крайне мало используется в российских лабораториях, поэтому актуальным является развитие и более широкое внедрение этого метода в практику наших лабораторий.

Цель настоящей работы состояла в разработке методик определения редких и редкоземельных элементов в бадделеитовом концентрате методом ИСП МС с использованием разных способов ввода образца в масс-анализатор. В ходе работы решались следующие задачи: разработка методики анализа редких и редкоземельных элементов в бадделеитовом концентрате методом ИСП МС после кислотного разложения или разложения сплавлением; выбор оптимальных параметров лазерного излучения для испарения таблетированного образца концентрата; отработка условий и подходов для анализа бадделеитового концентрата методом ИСП МС в сочетании с лазерным пробоотбором; сравнение результатов, полученных при разных способах пробоподготовки.

Материалы и методика исследований

Для исследований использовали бадделеитовый концентрат, который выпускается Ковдорским горно-обогатительным комбинатом. АО «Ковдорский ГОК» производит концентрат с массовой долей ZrO_2 от 98,1 до 98,3 %. Предприятием выпускаются следующие марки: порошок бадделеитовый, химически очищенный, микронизированный («ПБ-ХОМ»); химически очищенный («ПБ-ХО»); «ПБ-0» и «ПБ-1» [4]. Исследования проводили с образцами всех марок — тонкоизмельченными, с размером зерен -40 и -2 мкм (до 50 % от общего числа частиц) ПБ-0, ПБ-1 и образцами с размером частиц -74 мкм с маркировкой 7 и 12.

Для работы использовали очищенные концентрированные кислоты HF, HCl и HNO_3 ; метаборат лития, синтезированный из Li_2CO_3 и H_3BO_3 квалификации ос.ч., 2 %-й раствор пластификатора. Кислотное разложение проводили в стеклоглеродных тиглях при нагревании, сплавление с метаборатом лития в платиновых тиглях при 860 °С с последующим выщелачиванием раствором HCl (1:3). Растворы переводили в полипропиленовые пробирки вместимостью 50 мл, до метки доводили 2 %-м раствором HNO_3 . В качестве вспомогательного оборудования использовали нагревательную плиту LOIP LH-302,

муфельную печь МП-2у, систему изотермической перегонки кислот (BERGHOF, Германия) и систему очистки воды Millipore (Millipore Element, США). Прямой ввод образцов осуществляли с помощью установки UP-266 MACRO (New Wave Research, Великобритания) с лазером на основе алюмо-иттриевого граната YAG:Nd (длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см², частота повторения импульсов 1–10 Гц, диаметр пятна абляции 20–780 мкм, длительность импульса 4 нс). При использовании лазерного испарителя образцы смешивали с раствором пластификатора, готовые таблетированные формы высушивали в сушильном шкафу. Параметры полученных линий прожигов исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290. Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США), ввод образца в масс-анализатор осуществляли в двух режимах: путем распыления раствора в индуктивную плазму с помощью перистальтического насоса и после испарения твердого образца с помощью лазера. Для проверки правильности методики, а также в качестве объектов исследования использовали государственные стандартные образцы (ГСО) ГСО 4318-88 (ДВБ-магматической породы — андезибазальта дупироксенового), ГСО 104-71 (СВТ-6-концентрата тантало-ниобиевого), ГСО 8670-2005 (СГД-2А — горной породы «габбро эссекситовое»), ГСО 8671-2005 (СТ-2А — горной породы «трапп»), ГСО 2463-82 (АР — состава апатита), ГСО 10135-2012 (СГ-4 — горной породы субщелочной гранит).

Результаты и их обсуждение

Масс-спектрометрические измерения редких и редкоземельных элементов проводили после опробования двух способов разложения — кислотного и сплавления. При проведении измерений после кислотного разложения холостые пробы анализировались отдельно, учитывалось матричное влияние и наложения оксидов легких РЗЭ на тяжелые. После разложения сплавлением получают достаточно высокоминерализованные образцы из-за введения большого избытка плавня, поэтому при измерениях учитывалось матричное влияние метабората лития. Учет всех интерференций осуществлялся по принципу математической коррекции и потребовал дополнительного времени для проведения расчетов, которые не могли быть выполнены в автоматическом режиме за счет программного обеспечения масс-спектрометра. Результаты масс-спектрометрического определения примесных элементов в пяти образцах при разных способах разложения приведены в таблице 1. Анализ данных показывает, что лучшая воспроизводимость и сходимость результатов между параллельными измерениями обеспечивается после разложения методом сплавления. Таким образом, сплавление является более приемлемым вариантом, так как при нем достигается полное вскрытие образца. Несмотря на это оба метода достаточно длительны и трудоемки для данного объекта, так как требуется достаточно много времени для сплавления, и длителен процесс выщелачивания. Ввиду отсутствия государственных стандартных образцов бадделеитового концентрата, для оценки правильности разработанных методик использовали вышеуказанные ГСО руд и горных пород.

Таблица 1

Сравнение результатов анализа микропримесей при использовании двух способов разложения

| Элемент | Способ разложения | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | кислотное | | | | | сплавнение | | | | |
| | образец | | | | | | | | | |
| | ПБ ХО | ПБ О | ПБ 1 | 7 | 12 | ПБ ХО | ПБ О | ПБ 1 | 7 | 12 |
| концентрация элемента, ppm | | | | | | | | | | |
| Y | 235,5 | 286,3 | 274,0 | 30,1 | 20,8 | 227,8 | 304,6 | 301,7 | 29,6 | 22,4 |
| Mo | 33,1 | 34,6 | 32,3 | 29,2 | 31,6 | 36,6 | 28,5 | 31,3 | 27,6 | 37,7 |
| Nb | 2229 | 2106 | 1890 | 1710 | 1323 | 3298 | 2660 | 2544 | 2534 | 2534 |
| La | 4,48 | 16,8 | 21,5 | 11,1 | 13,8 | 12,2 | 24,2 | 33,3 | 14,7 | 13,3 |
| Ce | 16,1 | 54,1 | 67,2 | 36,1 | 35,6 | 35,8 | 51,8 | 76,3 | 37,5 | 34,4 |
| Pr | 1,55 | 5,62 | 6,43 | 3,75 | 4,40 | 3,72 | 5,75 | 7,98 | 4,17 | 3,98 |
| Nd | 5,70 | 20,2 | 23,0 | 13,3 | 15,6 | 8,53 | 20,7 | 28,4 | 15,3 | 14,3 |
| Sm | 1,67 | 3,66 | 4,41 | 2,39 | 2,77 | 2,74 | 3,77 | 5,54 | 2,84 | 2,49 |
| Eu | 1,09 | 1,24 | 1,72 | 1,06 | 0,90 | 1,24 | 1,31 | 1,89 | 1,11 | 0,93 |
| Gd | 2,90 | 2,94 | 4,68 | 2,77 | 1,88 | 2,51 | 3,85 | 5,35 | 3,07 | 2,41 |
| Tb | 0,83 | 0,86 | 0,90 | 0,58 | 0,64 | 1,12 | 0,90 | 1,17 | 0,77 | 0,60 |
| Dy | 8,08 | 5,15 | 6,74 | 5,12 | 3,17 | 7,93 | 5,26 | 6,96 | 4,27 | 2,96 |
| Ho | 2,31 | 1,36 | 1,79 | 1,40 | 0,84 | 2,46 | 1,74 | 1,98 | 1,46 | 1,12 |
| Er | 7,05 | 5,58 | 7,15 | 5,77 | 3,67 | 8,98 | 6,65 | 6,98 | 5,66 | 4,29 |
| Tm | 1,94 | 1,62 | 1,41 | 1,16 | 0,71 | 1,97 | 1,49 | 1,49 | 1,29 | 1,01 |
| Yb | 12,2 | 9,65 | 12,1 | 10,1 | 6,45 | 15,9 | 12,3 | 11,5 | 10,6 | 8,74 |
| Lu | 2,15 | 2,44 | 2,15 | 1,80 | 1,14 | 2,80 | 2,21 | 2,05 | 1,91 | 1,63 |
| Ta | 642 | 561 | 493 | 441 | 361 | 879 | 616 | 587 | 590 | 496 |
| Th | 62,5 | 95,6 | 97,1 | 62,0 | 50,9 | 62,9 | 101,2 | 98,8 | 79,5 | 54,1 |
| U | 311,2 | 470,8 | 462,8 | 406,8 | 216,6 | 322,5 | 481,0 | 440,8 | 411,2 | 218,4 |

Использование лазерной абляции для пробоотбора позволяет избежать проблем, связанных с переводом исследуемых образцов в раствор и минимизировать загрязнения, устранить или снизить, по сравнению с растворами, полиатомные наложения, возникающие при анализе методом ИСП МС. При воздействии лазерного излучения протекают следующие процессы: нагревание, плавление и испарение пробы, частичная или полная атомизация и ионизация вещества. Все перечисленные процессы оказывают влияние на формирование сухого аэрозоля и, как следствие, аналитического сигнала. В данном случае речь идет о взаимодействии с частицами вещества, соразмерными с диаметром фокусирующего пятна. Поэтому добавляются дополнительные проблемы, связанные с размером частиц пробы и ее однородностью. В случае валового анализа задачей аналитика является получение воспроизводимых результатов большой выборки, не прибегая к процессу разложения. Испаряемая и переносимая в плазму часть образца должна соответствовать его составу, поэтому он должен быть однородным или подвергнут гомогенизации. Последнее, как правило, достигается измельчением в тонкодисперсный порошок, а в некоторых случаях путем сплавления с образованием стекла [5]. Влияние размера частиц было оценено на образцах ПБ-1, 12 и СГ-4, подвергшихся гомогенизации после дополнительного измельчения. Внешний вид образцов показан на рисунке 1. Дополнительное измельчение является необходимым для достижения равномерности распределения элементов. При получении аналитического сигнала следует сканировать в растр, что позволит получать более воспроизводимые результаты и снизить влияние каких-либо

дефектов поверхности или нестабильность работы лазерной установки при генерации лазерного импульса [6]. Приготовление таблетированных форм путем смешивания навески образца и 2 %-го раствора пластификатора с последующим формованием в виде таблетки и высушиванием при температуре 100 °С в течение 1 ч позволяет получить достаточно однородный образец [7].

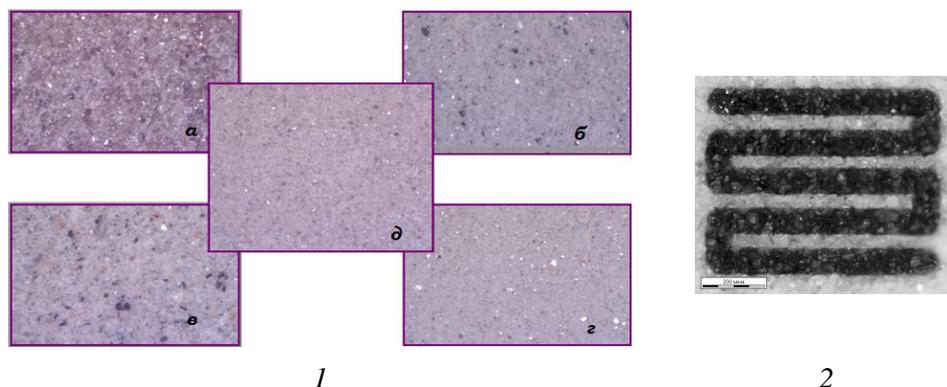


Рис. 1. Внешний вид образцов:

1 — без измельчения (*а, в*) и после ручного измельчения в течение 40 мин (*б, г*) (для образца 12 — *а, б*; для СГ-4 — *в, г*; внешний вид образца ПБ-1 после механического измельчения — *д*); 2 — сканирование по поверхности в растр

Условия работы лазерной установки соответствовали полученным ранее: мощность 75 % от максимальной, частота импульсов 9 Гц и скорость сканирования 5 мкм/с [8]. При этих условиях обеспечиваются достаточный аналитический сигнал, представленный на рисунке 2 на примере изотопа тантала. Анализ зависимостей позволяет выбрать значения мощности и частоты, которым соответствует максимальное значение интенсивности при минимальном значении СКО, другими словами — отношение значения интенсивности к значению СКО должно быть максимальным (рис. 3).

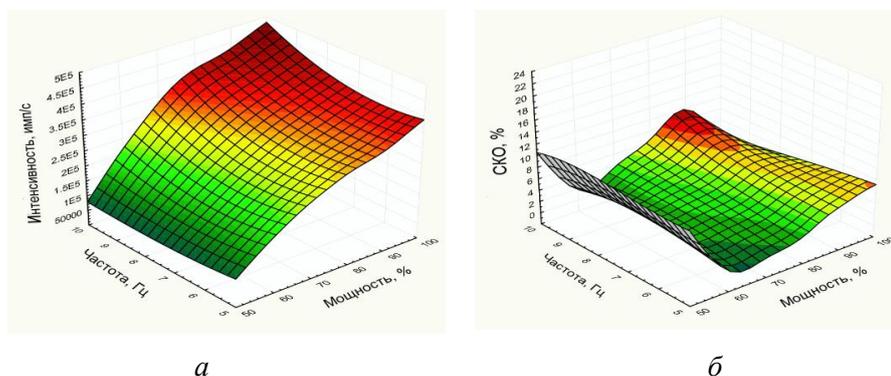


Рис. 2. Зависимость интенсивности (*а*) и среднеквадратичных отклонений (СКО) (*б*) от частоты и мощности лазерного излучения на примере ^{181}Ta

С учетом всех указанных параметров и приемов подготовленные образцы были проанализированы методом ЛА ИСП МС, результаты приведены в таблице 2. Для градуировки прибора были использованы разные способы — градуировка по растворам и по геологическим стандартным образцам. Для расчета

концентраций предварительно были оценены коэффициенты относительной чувствительности каждого изотопа (КОЧ), затем были пересчитаны концентрации. Выбор разных подходов для расчета концентраций объясняется отсутствием стандартного образца бадделеитового концентрата, который можно было бы использовать для построения градуировки.

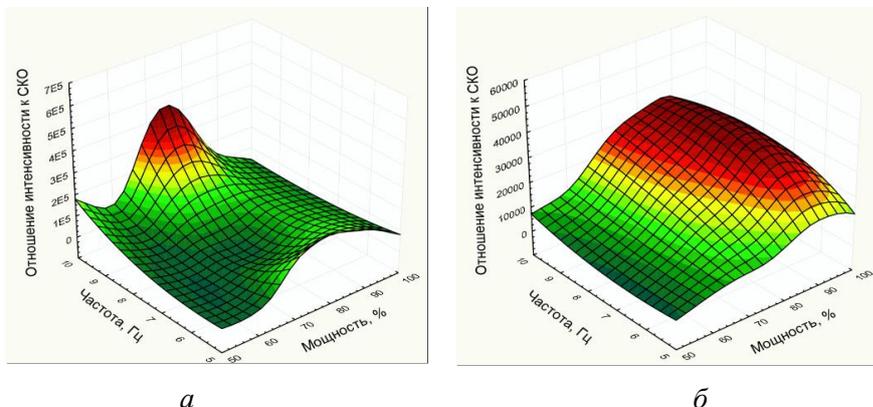


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивности к СКО от частоты и мощности лазерного излучения на примере ^{181}Ta для образцов ПБ-1 (а) и 12 (б)

Таблица 2

Результаты определения элементов в бадделеитовом концентрате методом ЛА ИСП МС

| Концентрация элемента, ppm | Образец | | | | | | | |
|----------------------------|--------------|-------|--------|-------|--------------|-------|--------|-------|
| | 12 | | | | ПБ-1 | | | |
| | градуировка | | | | | | | |
| | по раствору* | СТ-2А | СГД-2А | СГ-4 | по раствору* | СТ-2А | СГД-2А | СГ-4 |
| Y | 20,1 | 27,0 | 30,0 | 36,2 | 136,8 | 189,8 | 210,7 | 255,0 |
| Nb | 2149 | 2148 | 2436 | 2321 | 3230 | 3332 | 3783 | 3609 |
| La | 6,49 | 3,41 | 8,96 | 12,8 | 15,3 | 8,3 | 21,8 | 31,2 |
| Ce | 25,1 | 15,1 | 21,1 | 29,6 | 58,9 | 36,6 | 51,2 | 72,1 |
| Pr | 2,3 | 1,4 | 2,3 | 3,5 | 5,8 | 3,69 | 5,84 | 8,99 |
| Nd | 9,9 | 6,9 | 9,6 | 13,2 | 23,8 | 17,2 | 23,8 | 32,7 |
| Sm | 2,27 | 1,93 | 2,12 | 2,75 | 4,55 | 3,98 | 4,57 | 5,74 |
| Eu | 0,88 | 0,81 | 0,78 | 1,13 | 1,57 | 1,50 | 1,45 | 2,10 |
| Gd | 2,29 | 2,22 | 2,66 | 3,04 | 3,81 | 3,80 | 4,57 | 5,23 |
| Tb | 0,53 | 0,53 | 0,64 | 0,67 | 0,79 | 0,82 | 1,00 | 1,03 |
| Dy | 4,77 | 4,11 | 4,31 | 5,43 | 6,38 | 5,61 | 5,89 | 7,44 |
| Ho | 1,13 | 1,16 | 1,37 | 1,20 | 1,40 | 1,49 | 1,76 | 1,54 |
| Er | 4,79 | 3,95 | 4,81 | 5,08 | 6,23 | 5,30 | 6,47 | 7,11 |
| Tm | 0,89 | 0,91 | 1,06 | 1,05 | 1,11 | 1,17 | 1,37 | 1,36 |
| Yb | 8,36 | 7,96 | 9,70 | 7,37 | 10,5 | 10,4 | 12,6 | 9,6 |
| Lu | 1,33 | 1,27 | 1,311 | 1,55 | 1,56 | 1,54 | 1,59 | 1,89 |
| Ta | 1039 | 726 | 733 | 726 | 1518 | 1095 | 1107 | 1097 |
| Th | 31,2 | 29,0 | 30,4 | 39,4 | 89,2 | 85,5 | 90,0 | 116,6 |
| U | 129,6 | 118,3 | 112,0 | 146,9 | 361,0 | 339,7 | 322,2 | 423,1 |

* Для градуировки спектрометра использованы мультиэлементные растворы: ICP-MS Calibration Standard 26-IV-STOCK-26-125ML, ICP-MS Calibration Standard 21-IV-STOCK-21-125ML, ICP-MS Calibration Standard 29-IV-STOCK-29-125ML.

Анализ данных таблиц 1 и 2 и их сравнение показало, что для градуировки прибора более приемлема градуировка по растворам и по стандартному образцу СГ-4, при этом последний обеспечивает лучшую сходимость с результатами анализа после разложения сплавлением (табл. 3). Таким образом, анализ трудновскрываемых образцов можно проводить методом ЛА ИСП МС после приготовления таблетированной формы, при этом требуется значительно меньше времени на пробоподготовку серии образцов, и снижаются масс-спектральные наложения (особенно оксидных ионов), возникающие вследствие введения в плазму растворов азотной и соляной кислоты.

Таблица 3

Сравнение результатов, полученных при разных способах пробоподготовки

| Концентрация элемента, ppm | Образец | | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|------------|-----------------|----------|-----------|------------|-----------------|-------|
| | 12 | | | | ПБ-1 | | | |
| | способ разложения | | | | | | | |
| | кислотное | сплавление | ЛА, градуировка | | кислотное | сплавление | ЛА, градуировка | |
| растворы | | | СГ-4 | растворы | | | СГ-4 | |
| Y | 20,8 | 22,4 | 20,1 | 36,2 | 274,0 | 301,7 | 136,8 | 255,0 |
| Nb | 1323 | 2534 | 2149 | 2321 | 1890 | 2544 | 3230 | 3609 |
| La | 13,8 | 13,3 | 6,49 | 12,8 | 21,5 | 33,3 | 15,3 | 31,2 |
| Ce | 35,6 | 34,4 | 25,1 | 29,6 | 67,2 | 76,3 | 58,9 | 72,1 |
| Pr | 4,40 | 3,98 | 2,3 | 3,5 | 6,43 | 7,98 | 5,8 | 8,99 |
| Nd | 15,6 | 14,3 | 9,9 | 13,2 | 23,0 | 28,4 | 23,8 | 32,7 |
| Sm | 2,77 | 2,49 | 2,27 | 2,75 | 4,41 | 5,54 | 4,55 | 5,74 |
| Eu | 0,90 | 0,93 | 0,88 | 1,13 | 1,72 | 1,89 | 1,57 | 2,10 |
| Gd | 1,88 | 2,41 | 2,29 | 3,04 | 4,68 | 5,35 | 3,81 | 5,23 |
| Tb | 0,64 | 0,60 | 0,53 | 0,67 | 0,90 | 1,17 | 0,79 | 1,03 |
| Dy | 3,17 | 2,96 | 4,77 | 5,43 | 6,74 | 6,96 | 6,38 | 7,44 |
| Ho | 0,84 | 1,12 | 1,13 | 1,20 | 1,79 | 1,98 | 1,40 | 1,54 |
| Er | 3,67 | 4,29 | 4,79 | 5,08 | 7,15 | 6,98 | 6,23 | 7,11 |
| Tm | 0,71 | 1,01 | 0,89 | 1,05 | 1,41 | 1,49 | 1,11 | 1,36 |
| Yb | 6,45 | 8,74 | 8,36 | 7,37 | 12,1 | 11,5 | 10,5 | 9,6 |
| Lu | 1,14 | 1,63 | 1,33 | 1,55 | 2,15 | 2,05 | 1,56 | 1,89 |
| Ta | 361 | 496 | 1039 | 726 | 493 | 587 | 1518 | 1097 |
| Th | 50,9 | 54,1 | 31,2 | 39,4 | 97,1 | 98,8 | 89,2 | 116,6 |
| U | 216,6 | 218,4 | 129,6 | 146,9 | 462,8 | 440,8 | 361,0 | 423,1 |

Выводы

В результате проведенных исследований разработана методика ИСП МС определения редких и редкоземельных элементов в бадделеитовом концентрате после кислотного разложения и разложения сплавлением, оценена правильность методик посредством анализа ГСО состава пород и руд. Разработан способ приготовления пробы для прямого определения микропримесей в бадделеитовом концентрате методом ЛА ИСП МС, показана равномерность распределения элементов в приготовленных образцах. Исследовано влияние параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата, выбраны оптимальные условия и разработан способ приготовления пробы. Проведен анализ бадделеитового концентрата методом ЛА ИСП МС. При использовании градуировки прибора по растворам или стандарту СГ-4 получены результаты, которые согласуются с данными после разложения сплавлением.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН Рыськиной Марии Павловне за фотосъемку полученных образцов.

Литература

1. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
2. Скворцова Л. Н., Подпругин А. С. Отделение железа (III) и алюминия (III) при анализе геохимических объектов на содержание редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 382. С. 234–240.
3. F. Pinto et al. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ISP-MS: a Critical Review // Analytical Letters. 2012. 45:12. P. 1537–1556.
4. Бадделеитовый концентрат (порошок) // Eurochem. URL: <http://www.eurochemgroup.com>. (дата обращения: 22.05.2017).
5. Laser Ablation and Arc/Spark Solid Sample Introduction into Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers / D. Günther et al. // Spectrochimica Acta. Part B. 1999. Vol. 54. P. 381–409.
6. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н., Киселева Д. В., Главатских С. П. Лазерная абляция как метод прямого микроэлементного анализа зерен минералов в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Миасс: УрО РАН. 2009. С. 105–107.
7. Новиков А. И., Очкина А. К., Дрогобужская С. В. Выбор условий приготовления таблетированных форм для ЛА ИСПМС // Мат-лы Межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 15–17 апр. 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 91–95.
8. Базарова Е. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В. Исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата // Мат-лы X Межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20–22 апр. 2016 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2016. С. 20–25.

Сведения об авторах

Базарова Екатерина Александровна,

магистр, I курс

Мурманский государственный технический университет, e-mail: klybnika-number1@rambler.ru

Новиков Андрей Игоревич,

аспирант, младший научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: 9537519571@mail.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Basarova Ekaterina Aleksandrovna,

Master, 1st Year

Murmansk State Technical University, e-mail: klybnika-number1@rambler.ru

Novikov Andrey Igor'evich,

Postgraduate, Junior Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia, e-mail: 9537519571@mail.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna,

PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia, e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.20-24

УДК 535:361:456.34:882

Л. А. Бобрева

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

КОМПЛЕКСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ

LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 вес.%) И LiNbO₃:Y(0,24):Mg:(0,63 вес.%)

И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH⁻-групп исследованы монокристаллы LiNbO₃конг, LiNbO₃:Y(0,24):Mg:(0,63 вес.%), LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 вес.%). Установлено, что полосы поглощения с частотами 3483 и 3486 см⁻¹ соответствуют колебаниям комплексного дефекта ((V_{Li})⁻-OH⁻). Дефектный комплекс Mg_{Li}⁺-Mg_{Nb}³⁻OH появляется в кристалле LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 вес.%), ему соответствуют полосы поглощения с частотами 3526 и 3535 см⁻¹.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование, ИК-спектроскопия, OH⁻-группы, валентные колебания.

L. A. Bobreva

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

COMPLEX DEFECTS IN THE STRUCTURE OF LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 wt.%) AND LiNbO₃:Y(0,24):Mg:(0,63 wt.%) CRYSTALS AND THEIR MANIFESTATION IN INFRARED ABSORPTION SPECTRA WITHIN THE AREA OF VALENCE VIBRATIONS OF HYDROGEN BONDS

Abstract

The LiNbO₃конг, LiNbO₃:Y(0,24):Mg:(0,63 wt.%), LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 wt.%) crystals were researched by IR spectroscopy in the area of stretching vibrations of OH⁻-groups. Absorption bands with frequencies 3483 and 3486 cm⁻¹ were detected to correspond to vibrations of ((V_{Li})⁻-OH⁻) complex. Absorption bands with frequencies 3526 and 3535 cm⁻¹ correspond to a defect complex Mg_{Li}⁺-Mg_{Nb}³⁻OH, characteristic of the crystal LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 wt.%).

Keywords:

lithium niobate, doping, concentration threshold, IR spectroscopy, OH⁻-groups, stretching vibrations.

Монокристаллы ниобата лития одинарного $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46)$ и двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ могут быть интересны как нелинейно-оптические материалы с низким коэрцитивным полем и высокой стойкостью к оптическому повреждению. При этом двойное легирование позволяет тонко регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки и регулировать тем самым «возмущение» кислородных октаэдров и, следовательно, более тонко по сравнению с одинарным легированием регулировать электрооптические свойства кристалла и получать материалы с более высокой оптической и структурной однородностью. Многие физические и химические свойства кристаллов LiNbO_3 зависят от типа и концентрации легирующих металлических ионов, а также от особенностей локализации протонов (H^+) в структуре кристалла. Водород, неизбежно присутствующий в кристаллах LiNbO_3 , выращенных в воздушной атмосфере, образует с легирующим металлом и другими точечными дефектами примесные гидроксильные комплексы: $\text{V}_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, $\text{Me} - \text{OH}^-$, $\text{Me} - \text{OH} - \text{Me}$, которые существенно влияют на физические характеристики материалов: повышают проводимость, понижают эффект фоторефракции (optical damage) и величину коэрцитивного поля [1]. Концентрация протонов в кристалле LiNbO_3 колеблется от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} [1]. Информация о состоянии дефектной структуры кристаллической решетки LiNbO_3 является очень важной для понимания микроскопических процессов, вызываемых легированием. Существенную информацию о комплексных дефектах $\text{V}_{\text{Li}}^- - \text{OH}^-$, $\text{Me} - \text{OH}^-$, $\text{Me} - \text{OH} - \text{Me}$ в структуре номинально чистых и легированных кристаллов LiNbO_3 можно получить из спектров инфракрасного (ИК) поглощения LiNbO_3 в области валентных колебаний OH^- -групп, чувствительных к концентрации и особенностям локализации протонов в кристалле.

В данной работе по изменениям в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп впервые выполнены сравнительные исследования тонких особенностей структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46)$, а также монокристаллов двойного легирования $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ в сравнении с номинально чистым конгруэнтным монокристаллом ниобата лития ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$).

Методика эксперимента

Кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [2], из расплава конгруэнтного состава (48,6 мол. % Li_2O). Все монокристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~ 1240 – 890 °C в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \times 7 \times 6 \text{ мм}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп для 1- LiNbO_3 _{конг.}, 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$, 3- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$. Спектры кристаллов LiNbO_3 _{конг.}, 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$ практически совпадают. В спектре ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$, также, как и в спектре конгруэнтного кристалла, в области валентных колебаний OH^- -групп проявляется расщепление полосы поглощения OH^- -групп на несколько компонентов с частотами 3470, 3482 и 3486 см^{-1} . В тоже время спектр кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ существенно (примерно на 50 см^{-1}) сдвинут в высокочастотную область по сравнению со спектром конгруэнтного кристалла, и в нем также проявляется расщепление полосы поглощения на несколько компонентов одинаковой поляризации с частотами 3526 и 3535 см^{-1} . Наличие расщепления полосы поглощения на несколько компонентов в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ свидетельствует о разных позициях OH^- -групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей О-Н в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} , Y^{3+} .

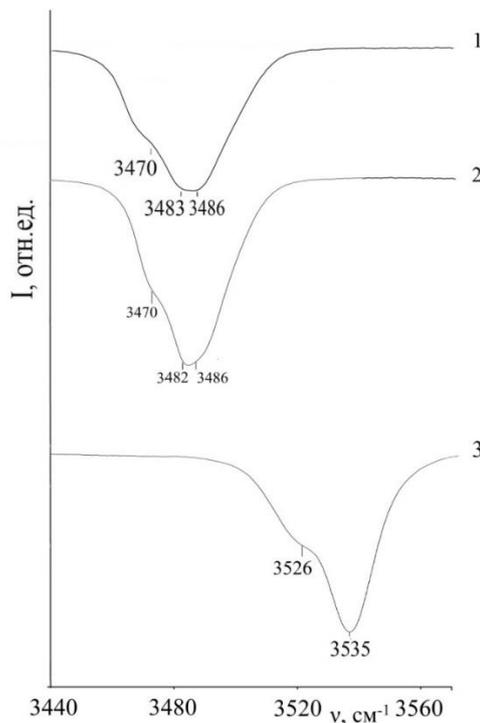


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области валентных колебаний OH^- -групп:
1- LiNbO_3 _{конг.}, 2- $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$, 3- $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}(0,25):\text{Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$

Структура кристалла LiNbO_3 обладает точечными, собственными и примесными дефектами, дефектными комплексами и кластерами. В некоторых случаях состояние дефектности удается описать, используя вакансионные

сплит-модели, в частности модель компенсации Li-вакансий [3–5]. На основе данной модели в кристаллической решетке конгруэнтного кристалла LiNbO_3 существует ~1 мол.% точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ и ~4 мол.% точечных дефектов V_{Li}^- [3, 6]. Отрицательно заряженные дефекты (V_{Li}^-) притягивают протоны (H^+), которые располагаются на длинных О-О связях (336 пм) и образуют новые водородные связи с кислородом. Таким образом, формируются комплексные дефекты $(\text{V}_{\text{Li}})\text{-OH}^-$, которым соответствуют полосы поглощения с частотами 3483,3486 и 3482,3486 cm^{-1} (рис. 1, спектр 1 и 2 соответственно).

Появление полос поглощения в ИК-спектрах в области валентных колебаний водородных связей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:M}^{3+}$ зависит от валентного состояния и положения (в позициях Li^+ или Nb^{5+}) легирующей примеси в кристаллической решетке LiNbO_3 [7]. При легировании кристалла ниобата лития катионами Mg^{2+} существуют два концентрационных порога: ~ при 3,0 и ~ при 5,5 мол.% MgO в расплаве [6]. При легировании кристаллов LiNbO_3 примесью магния около значения первой «пороговой» концентрации ионы Mg^{2+} заменяют ионы Nb_{Li} , находящиеся в литиевых позициях идеальной структуры стехиометрического состава. Когда концентрация легирующей примеси магния превышает второе «пороговое» значение ионы Mg^{2+} заменяют ионы Nb_{Li} и ионы Nb^{5+} в Nb-позициях, формируя дефектные центры Mg_{Li}^+ и $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$, которые образуют самокомпенсирующиеся пары $\text{Mg}_{\text{Li}}^+\text{-Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$. Данные пары имеют большую силу притяжения для протона. Таким образом, H^+ будет выходить из дефектного комплекса $(\text{V}_{\text{Li}})\text{-OH}^-$ и участвовать в образовании нового комплекса $\text{Mg}_{\text{Li}}^+\text{-Mg}_{\text{Nb}}^{3-}\text{-OH}^-$, которому соответствует полоса поглощения с частотами 3526 и 3535 cm^{-1} (рис. 1, спектр 3).

Предполагается, что трехвалентные легирующие примеси в дефектном комплексе Mg-OH-Me замещают либо позиции лития, либо ниобия. Согласно данным работы [8], в кристаллах с концентрацией магния выше второго «порогового» значения $\text{LiNbO}_3\text{:Gd:Mg}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Y:Mg}$ значительная часть трехвалентных ионов занимает случайные позиции в кристаллической решетке LiNbO_3 , и даже частично не замещают Nb. Таким образом, в ИК-спектрах не регистрируется полоса поглощения в области валентных колебаний водородных связей с легирующей примесью (Me-OH колебания).

По нашему мнению, в различие частот (и соответственно в значение квазиупругих постоянных связей О-Н) в спектре конгруэнтного кристалла и кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0,24)\text{:Mg}(0,63 \text{ вес.}\%)$, $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0,25)\text{:Mg}(0,75 \text{ вес.}\%)$ может вносить также различие ионных радиусов примесей Gd^{3+} (0,94 Å) и Y^{3+} (0,89 Å). Таким образом, область валентных колебаний OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd:Mg}$ имеет два разделенных пика, в то время как два пика в ИК-спектре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Y:Mg}$ перекрываются. Поскольку Gd^{3+} имеет большой ионный радиус, при встраивании в кристаллическую решетку кристалла LiNbO_3 данная легирующая примесь может расширить ближайший кислородный октаэдр, увеличивая О-О расстояние. Наиболее длинные кислородные связи О-О приводят к более высоким волновым числам для водородных колебаний [9], которые объясняют сдвиг для полос поглощения в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd:Mg}$ в области валентных колебаний водородных связей.

Заключение

Исследованы структурные изменения в спектрах ИК-поглощения в области валентных колебаний OH⁻-групп кристаллов LiNbO₃конг, LiNbO₃:Y(0,24):Mg(0,63 вес.%), LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 вес.%). Обнаружено, что в спектре проявляются полосы поглощения (3470, 3483, 3486 см⁻¹), что свидетельствует о разных позициях OH⁻-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей OH в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li⁺, Nb⁵⁺) и легирующими катионами Mg²⁺ и Gd³⁺, Y³⁺. При этом в спектре кристалла LiNbO₃:Gd(0,25):Mg(0,75 вес.%) наблюдается (приблизительно на 50 см⁻¹) сдвиг в высокочастотную область в следствии легирования Gd³⁺, который имеет больший ионный радиус и изменяет кристаллическую решетку LiNbO₃, а также образование дефектного комплекса Mg_{Li}⁺-Mg_{Nb}³⁻-OH.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю проф. Н. В. Сидорову за обсуждение результатов, представленных в работе.

Литература

1. Kong J. Xu, Zhang W., Zhang G. The Site Occupation of Protons in Lithium Niobate Crystals // J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1331.
2. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
3. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Compositions // J. Solid State Chem, 101, (1992), 340.
4. Kojima S., Jpn, J. Appl. Phys. 32 (1993) 4373.
5. Blumel J., Born E., Metzger T. Solid State NMR Study Supporting the Lithium Vacancy Defect Model in Congruent Lithium Niobate // J. Phys. Chem. Solids 55, (1994) 589.
6. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
7. Feng Xi-Qi, Tang Tong B. Mg-Doping Threshold Effect and H-Containing Defects in LiNbO₃ // J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 2423–2430.
8. Kovacs L., Rebouta L., Soarest J. C., da Silva M. F., Hage-Alill M., Stoquert J. P., Siffer P., Sanz-Garcia J. A., Corradit G., Szallert Zs., Polgar K. J. Phys: Condens. Matter. 1993.5. P. 781–794.
9. Novak A. Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data // Struct. Bonding 18, 177 (1974).

Сведения об авторе

Бобрева Любовь Александровна,
аспирант

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Bobreva Lyubov' Aleksandrovna,
Postgraduate

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia,
e-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Д. А. Вдовиченко¹, А. Н. Гостева², Л. Ф. Кузьмич²

¹ Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И ХРОМА, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ БАУ

Аннотация

Методом пропитки БАУ растворами комплексных солей Cu (II) и Cr (III) с последующим термическим окислением были получены каталитические композиции CuO-Cr₂O₃ с соотношением металлов Cu:Cr — 1:1, 5:1, 8:1 соответственно. Пропитку проводили растворами комплексных солей (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂] и (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃] в различных условиях, а именно последовательная или совместная пропитка. Подобраны оптимальные условия термолиза: предложено ступенчатое прокалывание получившихся композиций: сначала 5 ч при 250 °С, а затем 2,5 ч при 280 °С.

Ключевые слова:

БАУ, комплексные соли Cu (II) и Cr (III), термолиз, каталитическое разложение H₂O₂.

D. A. Vdovichenko¹, A. N. Gosteva², L. F. Kuz'mich²

¹ Apatity Branch of Murmansk State Technical University

² I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

OBTAINING CATALYTIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF COPPER AND CHROME OXIDES, DEPOSITED ON THE BAC SURFACE

Abstract

The catalytic compositions CuO-Cr₂O₃ with the Cu:Cr ratio of 1:1, 5:1, 8:1 respectively were obtained by impregnating the BAC with solutions of the complex salts Cu (II) and Cr (III), followed by thermal oxidation. Impregnation was carried out with solutions of complex salts (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂] and (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃] under various conditions, namely, sequential or co-impregnation. Optimal conditions for thermolysis were selected: stepwise calcination of the obtained compositions is suggested: first 5 hours at 250°C and then 2,5 hours at 280°C.

Keywords:

BAC, complex salts Cu (II) and Cr (III), thermolysis, catalytic decomposition of H₂O₂.

Потребность в эффективных промышленных катализаторах ежегодно растет. В 2017 г. объем производства катализаторов составил 6,647 млн т (или 25,6 млрд долл. США в денежном выражении) [1]. Выбор катализатора для того или иного процесса определяется в основном технологическими и экономическими требованиями. Однократное использование катализатора очень дорого, поэтому для оценки эффективности катализатора и его себестоимости необходимо знать его производительность (активность), селективность, ожидаемый срок службы и др. [2]. Следовательно, если очень дорогой катализатор является активным, селективным и стабильным, то есть может эффективно работать длительное время, то он окажется более предпочтительным, чем дешевый, но со значительно более низкими характеристиками [2].

Как известно, катализ подразделяется на гетерогенный и гомогенный. В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы типа металл/носитель, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твёрдым катализатором. Использование гомогенных катализаторов вынуждает проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора [2].

Для получения катализаторов на подложке используются весьма разнообразные методы, которые можно разделить на 2 группы [2]:

1. соосаждение каталитически активного компонента и носителя с последующими сушкой и восстановлением, что приводит к формированию пористого материала, обладающего высокой удельной поверхностью. Преимущество данного метода заключается в том, что он даёт возможность в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность пор получаемых катализаторов и носителей, однако имеет ряд недостатков: значительный расход реактивов и большое количество сточных вод [3];

2. введение в предварительно сформированный и формованный носитель активной фазы путем пропитки его соответствующими растворами или осаждением из растворов. Преимущество данного метода — полное использование активного компонента и минимальное количество отходов. Недостатком пропитки является то, что возможна неравномерная пропитка БАУ.

Вторая группа в свою очередь подразделяется на 2 большие группы по способу нанесения активного вещества на носитель [2]:

1. сорбционные — в процессе приготовления происходит взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующегося на поверхности;

2. пропиточные — взаимодействие между носителем и активным компонентом практически отсутствует и исходное соединение находится в растворённом состоянии в порах носителя.

Целью данной работы является получение и характеристика композиции БАУ/CuO-Cr₂O₃ и изучение каталитической активности на примере реакции разложения H₂O₂.

Пропиточные соли должны удовлетворять следующим параметрам: разлагаться до оксидов при относительно низкой температуре; продукты разложения должны легко и нацело удаляться из пропитываемого БАУ; не содержать серу, так как она является каталитическим ядом для большинства известных катализаторов. Поэтому были выбраны комплексные соли с таким лигандом, как C₂O₄²⁻ и внешнесферным ионом, как NH₄⁺, которые полностью удаляются при нагревании и не загрязняют продуктами своего разложения получаемую каталитическую композицию.

Для получения композиций БАУ/CuO-Cr₂O₃ брали 25 г отситованного БАУ-а ($r_{\text{фракции}} = 1,0-1,6$ мм) и пропитывали последовательно и совместно растворами комплексных соединений (NH₄)₂[Cu(C₂O₄)₂] и (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]. Последовательную пропитку носителя проводили при следующий условиях: в заранее приготовленный раствор комплекса меди (9 ммоль (2,70 г) в 150 мл 0,01 М раствора (NH₄)₂C₂O₄) всыпали навеску БАУ и оставляли на воздухе при комнатной температуре при постоянном перемешивании для равномерной пропитки носителя. Полученный таким образом БАУ далее пропитывали раствором комплекса хрома (0,5 ммоль (11 мл раствора с содержанием 11,5 г/л по Cr) в 200 мл воды) в тех же условиях. Совместная пропитка отличается от последовательной

тем, что готовится раствор, содержащий комплексы $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (9 ммоль (2,70 г) в 60 мл 0,01 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) и $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (0,5 ммоль (5,5 мл раствора с содержанием 22,4 г/л по Cr) в 60 мл воды). Кроме того, путем варьирования соотношения Cu:Cr были получены 3 композиции: 8:1, 5:1 и 1:1.

Полученные таким образом композиции подвергали термическому разложению на воздухе. Брали навески пропитанного БАУ и прокаливали в муфельной печи SNOL-7.2/1100 при определённых условиях. Для оценки полноты разложения комплексных солей до оксидов контролировали содержание азота в полученных прокаленных композициях, чтобы оно не превышало содержание азота в прокаленном непропитанном БАУ — 0,2–0,3 %. Чтобы подобрать оптимальные температурные условия термолиза, были сняты термограммы с чистого БАУ и композиций БАУ + $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, БАУ + $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (рис.1).

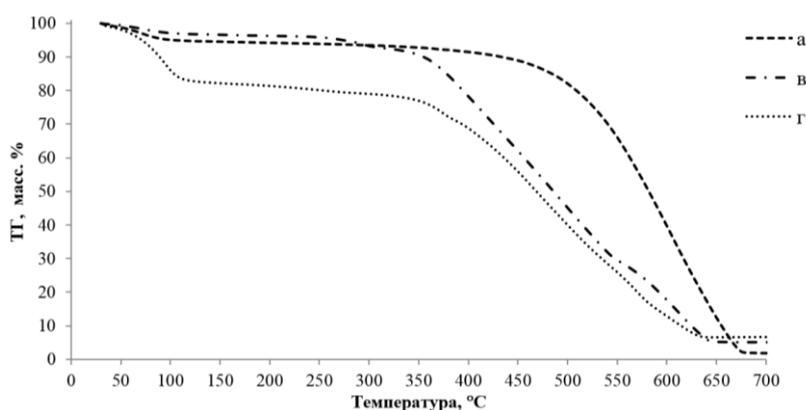


Рис. 1. Пример термограммы: непропитанного БАУ (а); композиций БАУ, пропитанного растворами: $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (б) и $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (в).

Данные получены при скорости нагрева 10 °C/мин. Атмосфера эксперимента — воздух. Содержание добавок металлов — 0,5–1 масс.%

До ~100 °C происходит потеря сорбированной воды (~5 масс.%), в случае композиции с $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ уже начинается разложение комплекса хрома. В области от 100 до ~300–500 °C наблюдается плато, соответствующее обезвоженной композиции БАУ + соль-импрегант. Однако, так как температуры окончания плато и начала интенсивного экзотермического процесса совпадают, видно, что начинается процесс сгорания БАУ.

В таблице 1 приведены результаты термолиза полученных каталитических композиций при различном времени выдержки и температуры. Для прокаленных композиций проводился анализ на содержание азота.

Из таблицы 1 видно, что увеличение времени при температуре 250 °C и при 280 °C разложение комплекса остается неизменным. Однако также видно, что при увеличении времени выдержки происходит большая потеря носителя, что не допустимо для получения каталитических композиций. На основании анализа продуктов термолиза на содержание остаточного азота был выбран следующий оптимальный режим термолиза: 5 ч 250 °C + 2,5 ч 280 °C.

Для сравнительной оценки полученных каталитических композиций в качестве модельной была выбрана каталитическая реакция разложения пероксида водорода, так как она относительно проста в исполнении и не требует сложного аппаратного оформления [4].

Таблица 1

Результаты проведения термолиза при различном времени выдержки и температуре

| Отношение массовых долей Cu и Cr | Условия проведения термолиза | | | | | | | |
|----------------------------------|------------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | 6 ч 250 °С + 4 ч 280 °С | | 5 ч 250 °С + 2,5 ч 280 °С | | 5 ч 250 °С + 4 ч 280 °С | | 10 ч 150 °С | |
| | потеря $m_{\text{БАУ}}$, % | N, % | потеря $m_{\text{БАУ}}$, % | N, % | потеря $m_{\text{БАУ}}$, % | N, % | потеря $m_{\text{БАУ}}$, % | N, % |
| Cu:Cr = 8:1 | 39 | 0,40 | 18 | 0,36 | 28 | 0,36 | — | — |
| Cu:Cr = 5:1 | 30 | 0,34 | — | — | — | — | 12 | 0,43 |
| Cu:Cr = 1:1 | 18 | 0,41 | 13 | 0,32 | 29 | 0,32 | 6 | 0,40 |

Проведение испытаний осуществляли следующим образом. При комнатной температуре (20 ± 5 °С) в коническую колбу с магнитной мешалкой помещали 200 мл раствора H_2O_2 (х.ч.) концентрации 0,25 М и вносили $50 \pm 0,5$ мг навески образца катализатора в пересчете на оксиды металлов. Через определенные промежутки времени из реактора отбирали пробы суспензии, отфильтровывали катализатор и в фильтрате определяли остаточную концентрацию H_2O_2 титриметрическим методом с помощью 0,1 N раствора KMnO_4 [5]. Холостые опыты показали, что в течение использованных для кинетических экспериментов промежутков времени при тех же температурах H_2O_2 в 0,25 М водном растворе без катализатора заметно не разлагается [4].

Результаты проведенных каталитических испытаний приведены в таблице 2. Константа скорости реакции составила: $k = 4,91 \cdot 10^{-5}$ л/сек·г.

Таблица 2

Каталитическое разложение H_2O_2^*

| № | τ , мин | $C_{\tau}(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л | Степень разложения, % |
|---|--------------|---|-----------------------|
| 1 | 3 | 0,200 | 9,1 |
| 2 | 7 | 0,188 | 14,5 |
| 3 | 13 | 0,166 | 24,5 |
| 4 | 20 | 0,153 | 30,5 |
| 5 | 30 | 0,139 | 36,8 |
| 6 | 45 | 0,108 | 50,9 |
| 7 | 60 | 0,085 | 61,4 |

* С применением композиции Cu:Cr = 8:1, полученной термическим разложением на воздухе 5 ч 250 °С + 2,5 ч 280 °С.

Литература

1. Анализ рынка катализаторов // Инжиниринговый химико-технологический центр (ИХТЦ). URL: <http://ect-center.com/blog/analiz-rynka-katalizatorov> (дата обращения: 12.10.2018).
2. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. 400 с.
3. Md. Eaqub Ali, Md. Motiar Rahman, Shaheen M. Sarkar, Sharifah Bee Abd Hamid. Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions // Journal of Nanomaterials. 2014. № 4. P. 25–38.
4. Домонов Д. П., Печенюк С. И., Гостева А. Н. Продукты термолиза двойных комплексных соединений — катализаторы разложения пероксида водорода // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 926–931.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, М.-Л.: Химия. 1965. 976 с.

Сведения об авторах

Вдовиченко Даниил Андреевич,

студент 4 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия,
184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: mr.vdovichenko.daniil@mail.ru

Гостева Алевтина Николаевна,

кандидат химических наук, научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

Кузьмич Любовь Филипповна,

научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

Vdovichenko Daniil Andreyevich,

4th Year Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a,
e-mail: mr.vdovichenko.daniil@mail.ru

Gosteva Alevtina Nikolayevna,

PhD (Chemistry), Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

Kuz'mich Lyubov' Filippovna,

Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.29-31

УДК 546.650:546.831.4:54.31:53.091

В. Ю. Виноградов

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Аннотация

В работе описан твердофазный метод синтеза нанокристаллического цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ с применением механоактивации смеси оксидов циркония и гадолиния.

Ключевые слова:

твердофазный синтез, цирконат гадолиния, нанокристаллы.

V. Yu. Vinogradov

Apatity Branch of Murmansk State Technical University

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF $Gd_2Zr_2O_7$ USING MECHANICAL ACTIVATION

Abstract

The solid-phase synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate $Gd_2Zr_2O_7$ using mechanical activation of zirconium oxide and gadolinium oxide mixture is described.

Keywords:

solid-phase synthesis, gadolinium zirconate, nanocrystals.

Цирконаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ являются перспективными материалами для применения в качестве ионных проводников, диэлектрических материалов, термобарьерных покрытий, а также как матрицы для утилизации высокорadioактивных отходов [1–3]. Основным недостатком традиционного твердофазного синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ является длительное многократное нагревание смеси оксидов при температуре до 1400 °С с промежуточным разломом спека, что не позволяет получить продукт синтеза в нанокристаллической форме. По сравнению с керамикой, обладающей микрокристаллической структурой, наноразмерная керамика на основе цирконатов РЗЭ обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью [4].

Цель работы — изучение влияния предварительной механоактивации (МА) стехиометрической смеси ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) на твердофазный синтез цирконата гадолия и получение $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в нанокристаллическом состоянии. МА проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в стальном барабане с использованием 200 г 8 мм стальных шаров. Соотношение шары:загрузка составило 10:1.

Показано, что механоактивация смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 в течение 10 мин существенно ускоряет образование цирконата гадолия при последующем нагревании. В результате прокаливания механоактивированной смеси оксидов при 1100 °С в течение 3 ч происходит полный синтез нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

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

На основании данных рентгеновской дифракции были определены размеры кристаллитов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ по методу Шеррера. Размеры кристаллитов цирконата гадолия после прокаливания механоактивированной смеси оксидов при 1000–1300 °С в течение 3 ч находились в интервале от 8 до 40 нм.

Благодарности

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

Литература

1. Попов В. В., Петрунин В. Ф., Коровин С. А., Менушенков А. П., Кашурникова О. В., Черников Р. В., Ярославцев А. А., Зубавичус Я. В. Закономерности образования нанокристаллических структур в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MeO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$) // Журнал неорган. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1617–1623.
2. Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Игнатов Н. А., Павелко Р. Г., Кузнецов Н. Т. Синтез и исследование термической стабильности высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов лантана и неодима для термобарьерных покрытий // Композиты и наноструктуры. 2009. № 1. С. 50–58.
3. Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 2015–2021.
4. Zhang J. M., Lian J., Fuentes A. F., Zhang F. X., Lang M., Lu F. Y., Ewing R. C. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. 243110.

Сведения об авторе

Виноградов Владимир Юрьевич,

студент 4 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: vinogradov-vu@yandex.ru

Vinogradov Vladimir Yurievich,

4th Year Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, e-mail: vinogradov-vu@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.31-34

УДК 661.183.12:546.82'185

П. Е. Евстропова

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО ГИДРОКСИДА ТИТАНА И ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В работе описан новый метод получения композиционного сферогранулированного гидратированного гидроксида титана, основанный на новом способе получения золя без применения металлоорганических соединений. Введение соединений циркония на стадии получения золя ведет к формированию Ti-Zr композиции, свойства которой значительно отличаются от свойств гидратированных оксидов титана и циркония. Изучены условия синтеза и найдены оптимальные параметры, позволяющие получать композиционный материал с высокими и воспроизводимыми сорбционными свойствами. Изучена сорбционная способность продукта по отношению к катионам свинца. Построены изотермы сорбции, позволяющие оценить максимальную сорбционную емкость по отношению к вышеуказанному катиону свинца, рассмотрены кинетические особенности сорбции.

Ключевые слова:

композиционный гидратированный оксид титана, сорбционная емкость, кинетика сорбции, изотермы сорбции.

P. E. Evstropova

Apatity Branch of Murmansk State Technical University

SYNTHESIS OF COMPOSITE TITANIUM HYDROXIDE AND ITS SORPTION PROPERTIES WITH RESPECT TO HEAVY METAL CATIONS

Abstract

The paper describes a new method for obtaining a composite overgranulated hydrated titanium hydroxide, based on a new method for producing a sol without organometallic compounds. Introduction zirconium compound at the stage of obtaining a sol leads to the formation of Ti-Zr composition the properties of which are significantly different from the properties of the hydrated oxides of titanium and zirconium. The synthesis conditions were studied and the optimal parameters were found that allow to obtain a composite material with high and reproducible sorption properties. The sorption capacity of the product in relation to the lead cation was investigated. Sorption isotherms were built, that allowed to estimate the maximum sorption capacity with respect to the above-mentioned lead cation, the kinetic features of sorption were considered.

Keywords:

titanium hydroxide composition, sorption affinity, sorption kinetic, sorption isotherms.

Интенсивные исследования по синтезу гидратированного диоксида титана (ГДТ) обусловлены его уникальными физическими и химическими свойствами, которые открывают широкие возможности его практического применения.

В последние годы открыты новые области использования ГДТ в качестве фотокатализаторов, сенсорных датчиков, фотохромных устройств, электродных материалов, элементов солнечных батарей, мембран [1–4]. Особое внимание уделяется ГДТ как сорбенту для очистки воздушных и водных сред [5]. Известны работы по очистке сточных вод от соединений мышьяка, хрома, тяжелых металлов, фтора, фенольных соединений и органических красителей [6–10]. Высокая устойчивость к действию повышенных температур и ионизирующего излучения, очень низкая растворимость как в кислых, так и в щелочных растворах открывают перспективы использования ГДТ для дезактивации и очистки сточных вод, а также для концентрирования микроколичеств токсичных элементов. Для практического применения ГДТ наиболее выгодным является формирование частиц в виде сфер, ядро которых по составу чаще всего близко к соответствующему оксиду. Развитая поверхность сфер содержит множество некомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться в результате сорбции из раствора протонов H^+ или OH^- -групп, а также других ионов и молекул воды. Связи сорбирующихся частиц с ядром оказываются сравнительно слабыми, и возможна диссоциация групп $>Me-O-H$ по кислотному или основному механизму. Наиболее известный метод получения сферогранулированных малогидратированных оксидов металлов — золь-гель метод.

Золь-гель процесс состоит из следующих основных стадий: получение водного золя гидроксида металла, гелирование капель золя в раствор осадителя, отмывки и сушки гель-сфер [7]. В золь-гель процессе стадии получения золя и геля разделены во времени, в результате гель-сферы образуются из сформированных первичных частиц, обладают механической прочностью и эластичным скелетом, позволяющим сохранить форму гранул при проведении операций промывки и сушки. Все это обеспечивает получение гидроксидов металлов в виде сферических, механически прочных гранул заданного размера с воспроизводимыми свойствами.

Для обеспечения формирования золь-гелей, а затем гелей необходимо замедлять процессы гидролиза. Для этого используют алкоксиды титана или электролиз солей титана. Несмотря на разнообразие золь-гель способов получения гидратированных оксидов металлов, они имеют существенные недостатки. При электролизе хлористых растворов титана (IV) золи являются неустойчивыми и уже при мольном отношении $Cl/Ti = 2$ из раствора выпадает гидролизная двуокись титана рутильной модификации [8]. Использование дорогих металлоорганических соединений и сложное аппаратное оформление является недостатком гидролиза алкоксидных соединений.

Целью данной работы являлся синтез композиционного ГДТ и изучение его сорбционных свойств по отношению к катионам свинца.

Разработан новый вариант золь-гель синтеза композиционного ГДТ, основанный на получении стабильного золя титана (IV) и циркония (IV) методом неполного гидролиза без использования металлоорганических соединений. Коллоидные частицы титана и циркония в исследуемых золях представляют собой многоядерные пространственные комплексы, связь в которых осуществляется посредством оловых или оксомостиков с образованием гетерополиядерных ассоциатов. Гелирование золя проводили без принудительного нагревания путем капельного диспергирования его в концентрированный раствор аммиака с образованием осадка в виде гель-сфер. Осадок отделяли от жидкой фазы, удаляли

из него маточный раствор вначале промывкой 5 % раствором NH_4OH , а затем водой, после чего осадок сушили на воздухе с получением конечного продукта. Модифицирование ГДТ катионами переходных металлов, в частности цирконием, ведет к улучшению поверхностных сорбционных свойств сорбента.

Изучена сорбционная способность синтезированного материала по отношению к катиону свинца. Выбор катиона обусловлен широким его распространением в сточных водах различных производств. Исследования показали, что композиционный сорбент позволяет эффективно удалять катионы свинца в широком диапазоне изменения pH среды, что обусловлено увеличением кислотности сорбционных центров за счет Ti-O-Zr связей. Изотермы сорбции относятся к изотермам высокого сродства, максимальная степень сорбции (146 мг/г) достигается в течение 10 мин. Для оценки кинетических параметров ионообменных процессов $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ использовали уравнение Бойда для внутридиффузионных процессов. Доказано, скорость диффузии контролируется внутридиффузионными процессами, коэффициент диффузии составляет $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$. Проведенные исследования показали высокую селективность нового сорбционного материала и перспективность использования для очистки поликомпонентных сточных вод от соединений свинца в широком диапазоне изменения pH водной среды и концентрации металлов.

Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя Л. Г. Герасимову и д. т. н. М. В. Маслову за помощь в обработке и интерпретации данных, а также сотрудников аналитического отдела ИХТРЭМС за проведение анализов образцов.

Литература

1. Synthesis of Submicrometer-Sized Titania Spherical Particles with a Sol-Gel Method and their Application to Colloidal Photonic Crystals / E. Mine, M. Hirose, D. Nagao et al. // *J. Coll. Interf. Sci.* 2005. Vol. 291 (1). P. 162–168.
2. Moon J, Park J., Lee S., Zyung T., Kim I. Pd-Doped TiO_2 Nanofiber Network for Gas Sensor Applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. Vol. 149 (1). P. 301–305.
3. Lee K. T., Lytle J. C., Ergang N. S., Oh S. M., Stein A. Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15 (4). P. 547–556.
4. Chung Y. W., Leu I. C., Lee J. H., Hon M. H. Fabrication and Characterization of Photonic Crystals from Colloidal Processes // *J. Cryst. Growth*. 2005. Vol. 275 (1–2). P. 2389–2394.
5. Печенюк С. И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // *Успехи химии*. 1992. Т. 61, № 4. С. 711–733.
6. Manna B. R., Dasgupta M., Ghosh U. C. Crystalline Hydrated Titanium (IV) Oxide (CHTO): an Arsenic (III) Scavenger from Natural Water // *J. Water SRT. Aqua*. 2004. Vol. 53 (7). P. 483–495.
7. Получение водных золь гидратированных окислов циркония, титана и олова электролизом их хлористых солей / Л. М. Шарыгин и др. // *Колл. журн.* 1981. № 4. С. 812–816.
8. Шарыгин Л. М., Малых Т. Г., Логунцев Е. Н., Штин А. П. Исследование образования золя гидратированной двуокиси титана при электролизе раствора четыреххлористого титана // *Журн. прикл. химии*. 1980. № 6. С. 1277–1281.

Сведения об авторе

Евстропова Полина Евгеньевна,

студентка 4 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: polinaevstropova@yandex.ru

Evstropova Polina Evgenievna,

4th Year Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, e-mail: polinaevstropova@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.34-40

УДК 549.641.1:661.56:661.865

Н. В. Мудрук¹, У. Ю. Кобылец²

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

² *Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета*

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Аннотация

Изучены составы растворов после проведения азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кек. Проведено экстракционное выделение РЗЭ из полученных растворов на фоне высокого содержания Са. Получены осадки, содержащие РЗЭ, из растворов на ключевых стадиях технологии и проведено их исследование и сравнение.

Ключевые слова:

перовскит, концентрат, азотнокислотное вскрытие, железо-ториевый кек, экстракция, редкоземельные элементы.

N. V. Mudruk¹, U. Yu. Kobylets²

¹ *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

² *Apatity Branch of Murmansk State Technical University*

RECEIVING OF RARE-EARTH ELEMENTS CONCENTRATE DURING PEROVSKITE CONCENTRATE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID

Abstract

The composition of the solution obtained by the decomposition of perovskite concentrate by nitric acid and composition of the solutions deactivated by precipitation of the iron-thorium cake has been studied. Extraction of REE from the solutions obtained has been carried out against the background of a high Ca content. The REE-precipitates have been obtained at some stages of technology and their investigation and comparison have been carried out.

Keywords:

perovskite, concentrate, nitric acid decomposition, iron-thorium cake, extraction, rare-earth elements.

Введение

Значительным резервом увеличения добычи титана и сопутствующих полезных металлов могут стать их нетрадиционные источники. На повестке дня стоит задача освоения титановых месторождений с нетрадиционными типами руд, которые ранее не использовались в промышленности, например, таких, где главным рудным минералом является перовскит [1].

Перовскит представляет собой титанат кальция CaTiO_3 , в котором наряду с титаном содержатся и другие ценные компоненты — тантал, ниобий, редкоземельные элементы (РЗЭ) [2].

Известно большое количество реагентов для вскрытия минерального сырья. Обычно в роли таких реагентов выступают «агрессивные среды» — кислоты, щелочи, окисляющие агенты, аммонийные и фторидно-аммонийные реагенты. Выбор реагента зависит от типа сырья, от извлекаемых элементов, доступности реагента в данном регионе и его стоимости. Для переработки перовскитового концентрата используются кислотные методы вскрытия, которые основаны на различии растворимости титана и сопутствующих компонентов в кислотах.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны различные варианты комплексной технологии переработки перовскита: азотнокисотно-сернокислотная, солянокислотная, солянокисотно-гидрофторидная, сернокислотная, азотнокислотная и др., дающие возможность получать широкий спектр товарных продуктов [3]. Они предполагают получение, наряду с диоксидом титана и редкометаллической продукцией, дубителей для кож, компонентов сварочных материалов и многих других продуктов, соотношения между которыми может меняться в зависимости от конъюнктуры рынка [4].

Азотнокислотная схема разложения перовскита решает одну из важнейших задач процесса — отделение титана, ниобия и тантала от РЗЭ, кальция и тория. Продукт, получаемый при азотнокислотном вскрытии перовскитового концентрата, представляет собой суспензию, состоящую из азотнокислотного раствора и осадка — кека [5].

Извлечение компонентов в раствор и состав осадка зависят, главным образом, от концентрации и расхода азотной кислоты, используемой для разложения, а также от технологических параметров процесса (температура, давление, продолжительность). В осадке сосредоточены Ti, Nb и Ta в виде гидроксидов, в азотнокислотном растворе — Fe, Ca, РЗЭ, U и Th. Для дальнейшей эффективной переработки азотнокислотного раствора с выделением соединений РЗЭ необходимо провести дезактивацию с одновременным удалением железа. Для осаждения железо-ториевого кека используют известковое молоко с концентрацией 15 % CaO. Осаждение проводят при непрерывном перемешивании раствора и контроле pH до достижения $\text{pH} = 4,7-5,0$. При этом температура смеси достигает $58-60^\circ\text{C}$ [6].

Цель дальнейшей переработки полученного дезактивированного раствора — выделение концентрата РЗЭ. В литературе описаны несколько вариантов получения различных соединений РЗЭ — осаждение карбонатов [7], осаждение оксалатов [8, 9], получение фторидов [10], экстракционное выделение РЗЭ [11]. В работе [11] показано, что РЗЭ и HNO_3 практически полностью переходят в органическую фазу за счет присутствия высаливателей — нитратов натрия и кальция. Изотермы экстракции подняты достаточно высоко, однако насыщение органической фазы РЗЭ значительно ниже расчетной емкости вследствие высаливания их из органической фазы кислотой [11]. Ввиду высокого содержания кальция в исследуемом азотнокислотном растворе был выбран последний вариант — получение соединений РЗЭ с помощью экстракции трибутилфосфатом (ТБФ).

Материал и методика исследований

В работе использовали перовскитовый концентрат следующего химического состава (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав перовскитового концентрата

| Компонент | Содержание, % | Компонент | Содержание, % |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| TiO ₂ | 51,12 | SiO ₂ | 4,70 |
| CaO | 32,86 | Al ₂ O ₃ | 0,58 |
| Ln ₂ O ₃ | 4,87 | Na ₂ O | 0,57 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,19 | K ₂ O | 0,26 |
| Nb ₂ O ₅ | 1,17 | MgO | 1,04 |
| Ta ₂ O ₅ | 0,07 | ThO ₂ | 0,11 |

В таблице 2 приведено содержание основных РЗЭ и кальция в растворе после осаждения из него железо-ториевого кека. Содержание железа и тория после осаждения составляло величины ниже предела обнаружения прибора [6].

Таблица 2

Содержания элементов в растворе после удаления железо-ториевого кека

| Элемент | Содержание в растворе | | |
|---------|--|---|---|
| | до осаждения железо-ториевого кека, г/л | после осаждения железо-ториевого кека, г/л | после осаждения железо-ториевого кека, мас.% от исходного |
| Ca | 131,4 | 115,3 | 87,8 |
| La | 3,5 | 3,1 | 88,6 |
| Ce | 7,7 | 6,1 | 79,2 |
| Pr | 0,8 | 0,7 | 87,5 |
| Nd | 2,8 | 2,2 | 78,6 |
| Σ РЗЭ | 18,2 | 14,1 | 77,5 |

Экстракцию проводили ТБФ (100 %) в стеклянных делительных воронках при соотношении V_о:V_в = 1:1. Для рекстракции использовали воду и раствор азотной кислоты (1М) при соотношении V_о:V_в = 1:3. Время перемешивания составляло 15 мин.

Осаждение проводили растворами Na₂CO₃ (чда) 1М и H₂C₂O₄·2H₂O (хч) 1М при pH = 8. Осадки фильтровали и сушили 1–2 ч на воздухе, а затем 5 ч при 60 °С.

Содержание элементов в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Plasma 400» (PerkinElmer, США), а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) ELAN 9000 DRC-e (PerkinElmer, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-2 с использованием Cu-Kα-излучения (монохроматор — графит) и XRD-6000 (Япония). При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных [ICDD... 1989].

Результаты и их обсуждение

В ходе работы было установлено, что экстракция РЗЭ ТБФ с последующей реэкстракцией раствором азотной кислоты позволяет практически полностью извлечь РЗЭ в экстракт, однако при этом происходит соэкстракция Са из исследуемого раствора. Степень соэкстракции Са составляет 40–50 %, что при высоком исходном содержании Са дает высокое (по сравнению с концентрациями РЗЭ) содержание кальция и в экстракте. Концентрации элементов в растворе до экстракции, в экстракте и степени извлечения приведены в таблице 3.

Таблица 3

Показатели по экстракции РЗЭ и Са

| Элемент | Содержание в растворе до экстракции, г/л | Степень извлечения элемента, % | Содержание в экстракте, г/л |
|---------|--|--------------------------------|-----------------------------|
| Са | 115,3 | 43,0 | 49,6 |
| La | 3,1 | 98,7 | 3,1 |
| Ce | 6,1 | 99,0 | 6,0 |
| Pr | 0,7 | 99,3 | 0,7 |
| Nd | 2,2 | 99,3 | 2,2 |
| Σ РЗЭ | 14,1 | 99,0 | 14,0 |

Эксперименты показали, что при реэкстракции раствором азотной кислоты 1М извлечение РЗЭ в реэкстракт достигает 95–98 %. Степень извлечения Са в реэкстракт при этом около 50 %. Содержания элементов в граммах приведены в таблице 4.

Таблица 4

Содержание РЗЭ и Са в исходном растворе до экстракции и в реэкстракте

| Элемент | Содержание в растворе до экстракции, г | Содержание в реэкстракте, г | Содержание от исходного, % |
|---------|--|-----------------------------|----------------------------|
| Са | 1,153 | 0,07 | 6,1 |
| La | 0,031 | 0,03 | 96,8 |
| Ce | 0,061 | 0,057 | 93,4 |
| Pr | 0,007 | 0,069 | 98,5 |
| Nd | 0,022 | 0,021 | 95,5 |
| Σ РЗЭ | 0,141 | 0,135 | 95,7 |

Далее, из растворов на различных стадиях работы методом осаждения выделили соединения РЗЭ и Са. Необходимо было оценить степень осаждения элементов и выяснить условия осаждения, при которых примесь Са была бы минимальна. Были получены осадки карбонатов и оксалатов РЗЭ из раствора после дезактивации (дифрактограммы представлены на рис. 1 а, б), а также из растворов, полученных в ходе одного цикла «экстракция-реэкстракция». В осадках из раствора после дезактивации, как и следовало ожидать, было обнаружено большое содержание кальция — по данным рентгенофлюоресцентного анализа — 46–52 %, суммы РЗЭ — 4–6 %. При этом методом РФА определялось около 10 % рентгеноаморфной фазы. На рентгенограмме осадка, полученного осаждением содой из раствора после дезактивации, зафиксировано наличие фаз СаО и $\text{Ce}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$ (рис. 1 в).

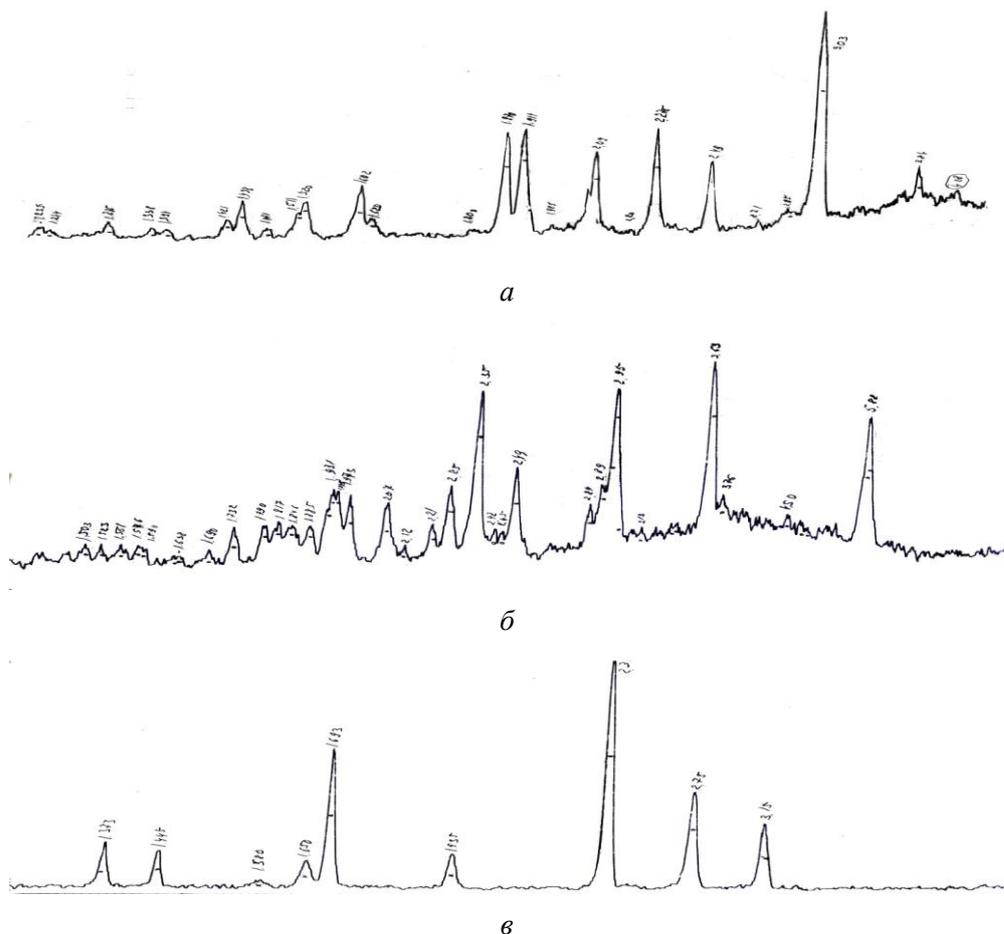


Рис. 1. Рентгенограммы полученных осадков:
а — из раствора после выделения железоториевого кека (осаждение Na_2CO_3) — около 90 % CaCO_3 , 10 % — рентгеноаморфная фаза; *б* — из раствора после выделения железо-ториевого кека (осаждение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — около 90 % $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 % — рентгеноаморфная фаза; *в* — из раствора после выделения железоториевого кека (осаждение Na_2CO_3), прокаленный при 900 °С (наличие фаз CaO и $\text{Ce}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,875}$)

Анализ осадков после одностадийного цикла «экстракция-реэкстракция» показал, что содержание кальция снизилось до 20–23 %, а содержание суммы РЗЭ увеличилось до 8–12 %. Рентгенофазовый анализ показал в обоих прокаленных осадках наличие фазы La_2O_3 (рис. 2 *а, б*).

По полученным данным можно сделать вывод о достаточно полном осаждении РЗЭ в осадки как в случае карбонатов, так и в случае оксалатов. При этом соосаждается большое количество кальция, так как его достаточное количество находится в растворах. Но содержания элементов в полученных осадках хорошо соотносятся с содержаниями в растворах до осаждения, поэтому можно сделать предположение, что при дальнейшем снижении содержания кальция можно добиться осадков большей чистоты. Очистка раствора от кальция с помощью метода жидкостной экстракции и подбор необходимых условий остается одной из основных задач для получения концентрата РЗЭ с минимальной примесью Са.

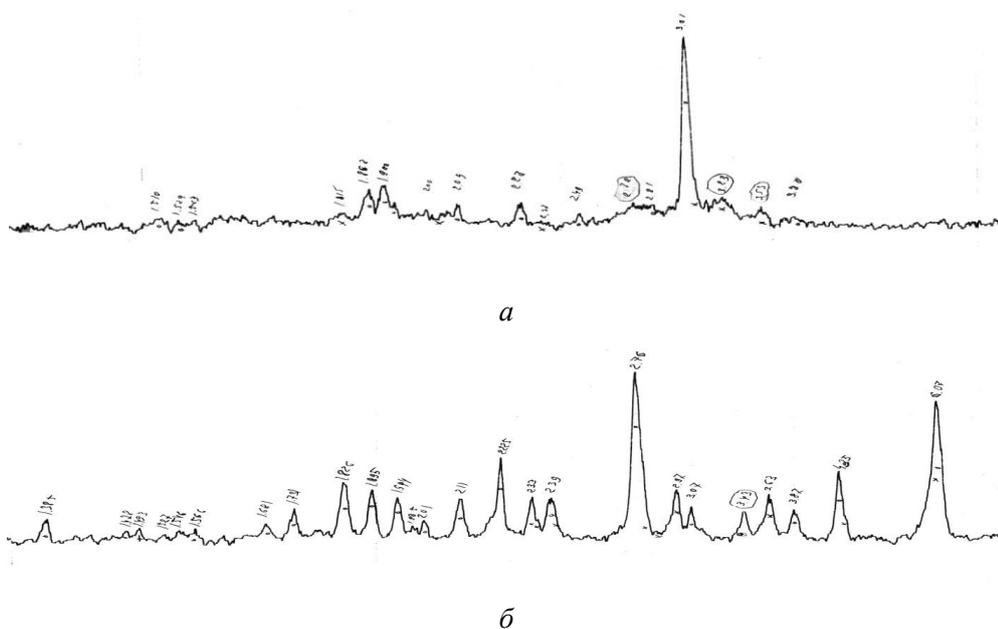


Рис. 2. Рентгенограммы полученных осадков:

a — из раствора после однократной экстракции ТБФ, полученный осаждением содой, прокаленный при 800 °С; *б* — из раствора после однократной экстракции ТБФ, полученный осаждением щавелевой кислоты, прокаленный при 800 °С

Выводы

В процессе работы были изучены составы растворов, полученных после вскрытия перовскитового концентрата азотной кислотой, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кека. Полученные показатели жидкостной экстракции РЗЭ из дезактивированных растворов показали возможность практически полного извлечения РЗЭ из исследуемых растворов с одновременным снижением содержания Са от величины 110–120 г/л до значений порядка 5–7 г/л при одностадийной экстракции. Были найдены условия экстракции и реэкстракции РЗЭ трибутилфосфатом. В свою очередь из растворов на разных стадиях процесса были получены и исследованы осадки, содержащие РЗЭ и Са.

Полученные в ходе работы данные позволяют наметить пути дальнейших исследований для получения концентрата РЗЭ с повышенным содержанием по сумме РЗЭ с попутной очисткой от кальция.

Литература

1. Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения // Минеральное сырье. Сер. Геолого-экономическая. М.: Изд-во ВИМС. № 17. 2005. 104 с.
2. Химическая технология редкоземельного сырья Кольского полуострова / под ред. А. Г. Бабкина. Л.: Наука, 1972. 124 с.
3. Николаев, А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1991. 116 с.

4. Николаев А. И., Герасимова Л. Г., Майоров В. Г., Петров В. Б. Азотнокислотно-гидрофторидная технология переработки перовскита // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 65–68.
5. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Петров В. Б., Бычenea Ю. Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента // Цветные металлы. 2017. В печати.
6. Мудрук Н. В., Коровина Ю. В., Елизарова И. Р., Николаев А. И. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата // Цветные металлы. 2017. В печати.
7. Штуца М. Г., Кардаполов А. В., Филиппов В. Б., Сысина Н. А. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 5. С. 71–74.
8. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 899–905.
9. Зинин Д. С., Бушуев Н. Н. Получение и физико-химическое исследование оксалатного и оксидного концентратов РЗЭ // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 87, № 11. С. 1568–1576.
10. Выделение РЗЭ при гидрофторидной переработке перовскитового концентрата / Г. Ф. Крысенко и др. // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 625–630.
11. Лебедев В. Н., Маслoбoев В. А., Сергеева С. Д., Руденко А. В. Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита. Апатиты: КНЦ РАН, 1997. 104 с.
12. ICDD – The International Centre for Diffraction Data. 1989.

Сведения об авторах

Мудрук Наталья Владимировна,

младший научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, тел.: (81555) 79431, факс: (81555) 61658, e-mail: kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Кобылец Ульяна Юрьевна,

студентка 4 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, тел.: 8 (952) 2987160, e-mail: ulyana-kobylec@mail.ru

Mudruk Natalya Vladimirovna,

Junior Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, tel.: (81555) 79431, fax: (81555) 61658, e-mail: kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Kobylets Ulyana Yur'evna,

4th Year Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, tel.: 8 (952) 2987160, e-mail: ulyana-kobylec@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.41-44
УДК 541.123.61:546.226'621'711'33

Е. В. Кулаева

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 25 °С

Аннотация

Изучена трехкомпонентная водно-солевая система $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. Установлено, что система эвтонического типа с образованием двойного соединения $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Рассчитаны полиномиальные уравнения линий насыщенных растворов при 25 °С, необходимые для описания поверхностей растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С.

Ключевые слова:

фазовые равновесия, растворимость, многокомпонентная система, Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 .

E. V. Kulaeva

Apatity Branch of Murmansk State Technical University

STUDY OF PHASE BALANCES IN THE SYSTEM OF $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ AT 25 °C

Abstract

The paper concerns the solubility of a three-component water-salt system of the esoteric type $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C. It is found that this system is a system of an eutonic type with the formation of a double compound $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. The polynomial equations of saturated solution lines at 25 °C are obtained. These equations are to be used to describe the surfaces of the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C.

Keywords:

phase equilibria, solubility, multicomponent system, Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 .

Выбор объекта исследований связан с перспективностью переработки эвдиалита — цирконий содержащего минерала, огромные запасы которого располагаются на Кольском полуострове в Ловозерском районе. Этот минерал $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ содержит также группу редкоземельных элементов с высоким содержанием тяжелых Tb-Lu, стронций, марганец. Разрабатываются различные кислотные методы его переработки. В связи с высоким содержанием кремния в эвдиалите большое внимание уделяется изучению процесса вскрытия эвдиалита серной кислотой, которая, как известно, хорошо коагулирует гели кремниевой кислоты. К преимуществам сернокислотного вскрытия относится также доступность реагента, возможность получения пригодных к дальнейшей переработке устойчивых растворов, невысокая летучесть, более высокая по сравнению с другими кислотами степень разложения, отделение вместе с нерастворимым кремнеземсодержащим осадком некоторых балластных компонентов. Кроме того, наличие в Кольской горно-металлургической компании избыточного количества серной кислоты, требующей утилизации, делает сернокислотную переработку эвдиалита более привлекательной.

В лаборатории химии и технологии щелочного алюмосиликатного сырья ИХТРЭМС разработана сернокислотная технология эвдиалитового концентрата, в соответствии с которой после вскрытия и отделения кремнеземсодержащего

осадка, проводится экстракционное извлечение циркония, титана, ниобия. В рафинатах остаются щелочные элементы, алюминий, марганец. Представляет интерес оценка возможности разделения кристаллизацией сульфатов натрия, алюминия и марганца. В литературе данные по растворимости в четверной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ отсутствуют.

Изучение четверной системы требует больших временных и трудовых затрат. Существует возможность минимизировать эти затраты путем использования моделирования поверхностей растворимости в четверной системе, используя только данные для слагающих тройных систем и получения экспериментальных данных только для одного состава в области кристаллизации исходных солей и образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Литературные данные по растворимости в тройных системах, входящих в четверную, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С есть [1], а по системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ отсутствуют. Поэтому проведено изучение фазовых равновесий и растворимости в системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С. Для этого были приготовлены исходные смеси с различным соотношением сульфатов алюминия и марганца. В качестве исходных солей использовали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «хч» и дистиллированную воду. Для получения достоверных данных система должна быть герметичной, что обеспечили фторопластовые сосуды специальной конструкции, герметизация которых обеспечивается благодаря применению резинового сильфона, закрепленного на трубчатой мешалке и вкладыше, а также резиновой прокладки, уплотняемой накидной гайкой, втулкой с внешней резьбой и прижимной втулкой. Время установления равновесия при непрерывном перемешивании составило 16 ч. Равновесные жидкие фазы отфильтровывались с помощью вакуумного насоса, колбы Бунзена и фильтра Шотта № 4. Равновесные жидкие фазы анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAnalyst 400 (фирма Perkin Elmer, США). Равновесные твердые фазы идентифицировали методами кристаллооптического, рентгенофазового, термографического анализа. Кристаллооптический анализ выполнялся с использованием микроскопа петрографического со специализированной цифровой камерой Leica DM 2500P. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре XRD 6000 (фирма Shimadzu, Япония) с использованием базы данных ICDD (Международный центр дифракционных данных). Термический анализ выполнен на приборе STA 409 PC для синхронного термического анализа.

Составы твердых фаз были определены с помощью уравнений коннод, проходящих через исходный состав и состав равновесной жидкой фазы до пересечения с солевым основанием. Составы равновесных твердых фаз подтверждены также методами кристаллооптическим и РФА. В изученной системе образуется двойное соединение $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Состав двойного соединения, определенный расчетным путем по уравнению коннод (опыты 3 и 4), (%мас.): $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-}38,46$, $\text{MnSO}_4\text{-}16,98$, $\text{H}_2\text{O}\text{-}44,56$ при теоретическом составе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-}38,49$, $\text{MnSO}_4\text{-}16,94$, $\text{H}_2\text{O}\text{-}44,57$.

Фотография выделенных кристаллов двойного соединения представлена на рисунке 1. Кристаллооптические характеристики его известны, в природе существует аналог этого соединения — минерал апджонит.

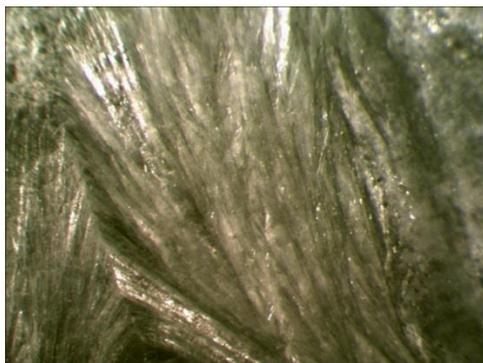


Рис. 1. Кристаллы $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Если исходные составы попадали в эвтоническую область, то совместным решением уравнений коннод рассчитывался состав эвтонического раствора [2]. Составы исходных смесей, равновесных жидких и твердых фаз приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы исходных смесей и равновесных фаз в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С

| № опыта | Состав исходных смесей, % мас. | | | Состав равновесной жидкой фазы, % мас. | | | Состав твердой фазы |
|---------|--------------------------------|-----------------|----------------------|--|-----------------|----------------------|---|
| | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | MnSO_4 | H_2O | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | MnSO_4 | H_2O | |
| 1 | 28,00 | 4,00 | 68,00 | 23,50 | 4,60 | 71,90 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | 14,90 | 28,10 | 57,00 | 18,20 | 15,90 | 65,90 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ |
| 3 | 19,50 | 21,40 | 59,10 | 12,65 | 23,00 | 64,35 | $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ |
| 4 | 16,60 | 26,80 | 56,60 | 8,50 | 30,44 | 61,06 | $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ |
| 5 | 13,00 | 32,20 | 54,80 | 8,20 | 31,15 | 60,65 | $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 6 | 6,50 | 42,90 | 50,60 | 7,70 | 34,90 | 57,40 | $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 7 | 1,70 | 41,80 | 51,10 | 2,50 | 37,94 | 59,56 | $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |

Данные по термическому разложению $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют, результаты термографического изучения полученного соединения проведены на рисунке 2.

Эндотермические эффекты: пик при температуре 105,1 °С соответствует удалению кристаллизационной воды, при 777,9 °С — разложению сульфата марганца, при 874,3 °С — разложению сульфата алюминия.

По полученным экспериментальным данным составов насыщенных растворов с помощью специальной программы, использующей метод наименьших квадратов, была проведена аппроксимация изотермы растворимости системы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С:

$-72,9415x^2 + 222,9903y^2 + 232,8816xy + 17,5859x - 88,9955y + 1 = 0$ — уравнение линии насыщенных растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, где x — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y — MnSO_4 ; дисперсия — $5,5 \cdot 10^{-14}$;

$76,07314x^2 - 4,3859y^2 + 58,1529xy - 26,9222x - 1,1810y + 1 = 0$ — уравнение линии насыщенных растворов двойного соединения $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, где x — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y — MnSO_4 ; дисперсия $1,35 \cdot 10^{-14}$;

$6,3424x^2 - 22,6734y^2 - 8,1647xy - 5,0370x + 3,7724y + 1 = 0$ — уравнение линии насыщенных растворов $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где x — MnSO_4 , y — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; дисперсия — $6,3 \cdot 10^{-15}$.

Полученные полиномиальные уравнения будут использованы для описания поверхностей системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С.

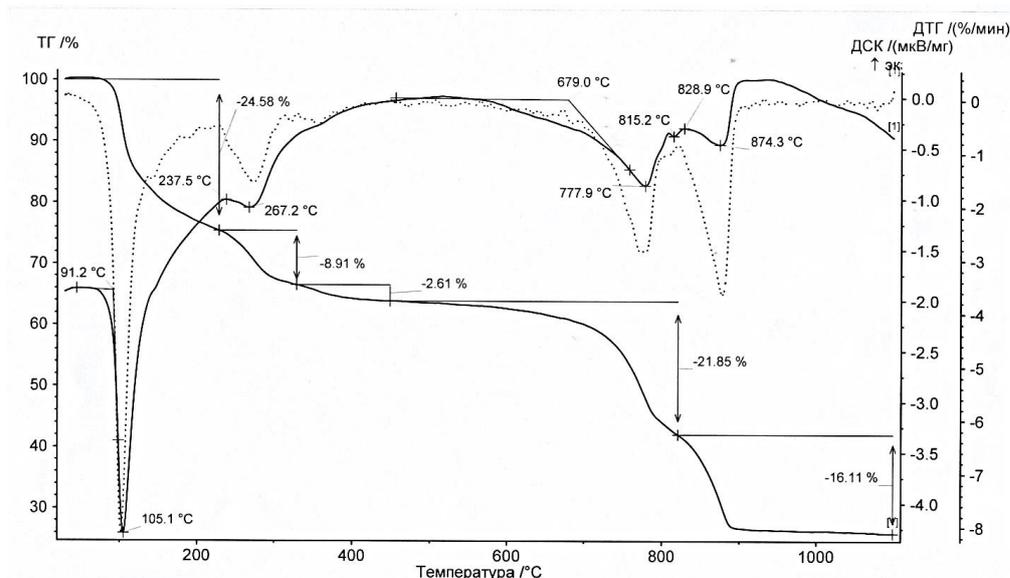


Рис. 2. Кривые термического анализа $MnAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$

Благодарности

Автор выражает благодарность руководителю работы Г. С. Скиба, а также сотрудникам отдела химических и физических методов анализа Н. В. Серба, И. В. Глуховской, В. Я. Кузнецову, М. П. Рыськиной, Н. Л. Михайловой.

Литература

1. Коган В. Б., Огородников С. К., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3 т. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР 1963. Т. 2, кн. 2. 1122 с.
2. Новые методы исследования растворимости в водно-солевых системах / Н. Б. Воскобойников, Г. С. Скиба и др. Л.: Наука, 1986, 147 с.

Сведения об авторе

Кулаева Елизавета Викторовна,

бакалавр 4 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: scoutlynx@mail.ru

Kulaeva Elizaveta Viktorovna,

4th Year Bachelor

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, e-mail: scoutlynx@mail.ru

**М. В. Слуковская¹, И. П. Кременецкая¹, И. А. Мосендз¹,
С. В. Дрогобужская¹, Л. А. Иванова²**

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

² *Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

РЕМЕДИАЦИЯ АНТРОПОГЕННО-НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРПЕНТИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Аннотация

В статье представлены результаты полевых экспериментов по использованию серпентинсодержащих отходов для ремедиации техногенно-загрязненных территорий. Проведена оценка состояния почвенно-растительного покрова, включая мелиоративный эффект на почву, продуктивность и химический состав растений. Результаты исследования показывают, что предложенный способ ремедиации позволяет снизить экологическую нагрузку на техногенные ландшафты путем использования серпентинсодержащих отходов.

Ключевые слова:

серпентины, горнопромышленные отходы, тяжелые металлы, техногенная пустошь.

**M. V. Slukovskaya¹, I. P. Kremenetskaya¹, I. A. Mosendz¹,
S. V. Drogobuzhskaya¹, L. A. Ivanova²**

¹ *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

² *N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden and Institute of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

REMEDICATION OF MAN-MADE DISRUPTED AREAS USING SERPENTINE-CONTAINING MINING WASTES

Abstract

The article gives field study results on use of the serpentine-containing mining wastes for remediation arrangements at mining-polluted areas. The estimation of soil-vegetable cover condition, meliorative effect on the soil, productivity and chemical composition of vegetation cover are made. The results of the study show that the offered remediation method can reduce the environmental burden on the technogenic landscapes by using the serpentine-containing mining waste.

Keywords:

serpentine, mining waste, remediation, heavy metals, technogenic wasteland.

В умеренных и приполярных широтах Северного полушария сосредоточено большое количество предприятий цветной металлургии, оказывающих негативное воздействие на наземные экосистемы. На территории Мурманской области располагаются две техногенные пустоши [1], причиной образования которых стали аэротехногенные выбросы предприятий, содержащие сернистый газ, сульфаты, сульфиды, оксиды и металлическую пыль меди и никеля, что привело к накоплению больших концентраций тяжелых металлов в верхних слоях почвы, потере растительности, почвенного органического вещества, деградации и эрозии почвы [2, 3].

Для реабилитации почвы в условиях продолжающегося аэротехногенного воздействия целесообразной, с экономической и экологической точек зрения, является технология «мягкой» ремедиации *in situ* [4], где в качестве субстрата для растительного покрова могут использоваться производственные отходы [5]. Поскольку в регионе функционируют горнодобывающие предприятия, имеющие большие объемы отходов, содержащих серпентиновые минералы, использование таковых является перспективным направлением.

Полевые эксперименты по ремедиации почвенного и растительного покрова техногенных пустошей с использованием серпентинсодержащих отходов (ССО) были начаты в 2011–2013 гг. [6, 7]. Экспериментальные участки, находящиеся возле г. Мончегорск (67°55.783'N, 32°51.535'E) и г. Заполярный (69°24'2"N, 30°47'5"E), имеют эродированный почвенный горизонт, результатом длительного загрязнения является полное или частичное отсутствие растительного покрова.

Для эксперимента были выбраны участки с плоской поверхностью и однородным верхним грунтом. Площадь каждого участка составляла 1 м²; расстояние между участками — 0,5 м. Площадки были сформированы с использованием двух слоев минерального материала. Первый слой включал горнопромышленные отходы или карьерный песок, которые наносили на почву слоем 5 см (табл. 1). Песок (П) использовался в качестве контрольного варианта.

Таблица 1

Варианты эксперимента

| Маркировка | Материал | Происхождение | Основные компоненты | Количество повторностей (n) | Начало эксперимента, год |
|------------|--|---|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Мончегорск | | | | | |
| СМ | Серпентинитомагнезит | Вскрышные породы, Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская область | Хризотил, магнезит, доломит | 9 | 2011 |
| СГ | Сунгулит | Вмещающие породы, Хабозерское месторождение оливинита, Мурманская область | Лизардит, хризотил, кальцит, доломит | 2 | 2011 |
| П | Карьерный песок | Мончегорск, Мурманская область | – | 8 | 2011 |
| СОм | Сунгулитовые отходы | Вскрышные породы, месторождение флогопита, Ковдор, Мурманская область | Лизардит, кальцит, вермикулит | 3 | 2013 |
| Заполярный | | | | | |
| СОз | Сунгулитовые отходы | – | – | 3 | 2013 |
| СОзм | Сунгулитовые отходы на 5-ти см слое торфа из Мончегорска | – | – | 2 | 2013 |

Второй слой был представлен вермикулитовым субстратом толщиной 1 см. Гидропонный слой вермикулитового субстрата является запатентованным материалом, полученным из вермикулита [8]. Растительный покров создан посевом семян в слой вермикулитового субстрата. Использовались травянистые растения *Agropyron intermedium* (Host.) Beauv., *Festuca rubra* L., *Lolium perenne* L., *Phleum pratense* L., смешанные в соотношении 1:1:2:2 по массе.

Отбор проб осуществлялся методом монолитов размером 10 × 10 см на глубину 10 см; монолит включал в себя растения, минеральный материал и слой торфяной почвы под ним [9]. Значения pH и концентрации химических элементов определены в двух слоях монолитов (почвенном и минеральном). В конце августа 2017 г. определена биомасса растительных образцов путем сенокошения четверти каждой площадки с последующим высушиванием до воздушно-сухого состояния и измерена высота растений. Химический анализ образцов почвы и растений выполнен в специализированной лаборатории Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья ФИЦ «КНЦ РАН» (Апатиты, Россия). Валовое содержание элементов в растениях было определено после автоклавного микроволнового разложения в системе SW4 в автоклавах DAK 100 (Бергхоф, Германия). Концентрации биодоступных форм элементов в почве определены по стандартной методике с использованием аммонийно-ацетатного буферного раствора (ААБ) (pH 4,65). Значения pH — с помощью потенциометрических измерений при соотношении почва:раствор 1:10 [10] для минеральных образцов и 1:25 для торфяных. Количество показателей биомассы растений, содержания химических элементов и значения pH соответствуют числу повторностей (табл. 1), количество измерений надземной части растений $n = 10-44$. Химический состав растений в вариантах эксперимента был определен для усредненного образца. Статистический и корреляционный анализ проводили в Excel 2016 и ANOVA Tukey HSD Test.

Результаты, полученные в результате исследования, показывают, что биомасса надземных органов растительного покрова, произрастающего в варианте СО в г. Заполярном, составляла более 1 кг/м², а в г. Мончегорске — 0,64 кг/м². В вариантах СМ и СГ биомасса была около 0,77 кг/м². Толщина дернины во всех вариантах растительного покрова на ССО была примерно одинаковой — около 10 см (рис. 1). Растительный покров в варианте с песком характеризовался наименьшими биомассой (0,27 кг/м²) и толщиной дернины (4 см) и статистически значимо отличался по этим показателям от вариантов на ССО (ANOVA Tukey HSD-test, $p < 0,05$).

Высота растений имела довольно большой диапазон значений, что связано с неравномерностью распределения видов злаков в составе растительного покрова; средняя высота растений увеличивалась в ряду П (41 ± 8) – СО (42 ± 7) – СГ (43 ± 10) – СГз (48 ± 20) – СМ (51 ± 8).

Содержание макро- и микроэлементов в надземных органах растений не имело статистически значимых различий между вариантами эксперимента, то есть высоким значениям биомассы растительного покрова на отходах соответствовало поглощение эссенциальных элементов из техногенного грунта.

В то же время, отмечена активная аккумуляция растениями кремния в вариантах на ССО. Содержание кремния в растениях на ССО было более 4 г/кг, что статистически выше (ANOVA Tukey HSD-test, $p < 0,01$), чем на песке — менее 2 г/кг (рис. 2).

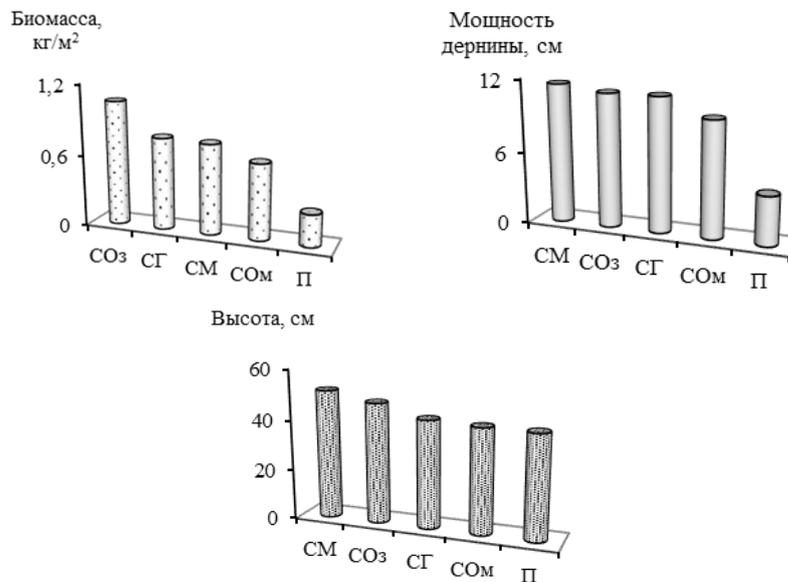


Рис. 1. Показатели развития растительного покрова (август 2017 г.)

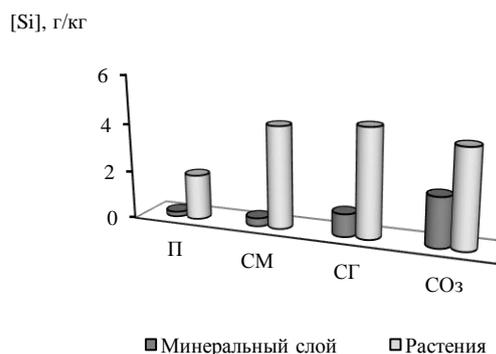


Рис. 2. Содержание Si в минеральном слое (ААБ pH 4,65) и надземной части растений

СО содержали наибольшие из изученных субстратов концентрации экстрагируемого с помощью ААБ кремния (более 2 г/кг), тогда как песок — на порядок меньше (0,2 г/кг). Концентрации элементов в почве также, как и pH, изменяются в течение года. Приведенные результаты описывают условия на момент начала вегетационного сезона, поскольку почвенные образцы были отобраны в июне, вскоре после схода снежного покрова (табл. 2).

Известно, что кремний повышает устойчивость растений к абиотическим стрессовым факторам, в том числе повышает фотосинтетическую активность и устойчивость к низким температурам, сильному ветру и токсическому действию тяжелых металлов [11]. Внесение кремниевых соединений позволяет сократить дозы NPK-удобрений [12], что может быть экономически выгодно при ремедиации больших по площади территорий. Доступность для растений кремния из серпентинсодержащих отходов является их важным благоприятным свойством для развития травяного покрова в присутствии ТМ в почве и атмосфере в условиях Арктической зоны.

Таблица 2

Содержание фитодоступных форм щелочных компонентов
и значения рН в почвенном слое

| Исходный материал | Слой, см | рН _{H2O} | | Mg, г/кг | | Ca, г/кг | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|------------------|------|------------------|------|
| | | среднее значение | диапазон | среднее значение | SE | среднее значение | SE |
| СМ | 0–5 | 8,1 | 8,0–8,2 | 7,07 | 1,04 | 1,58 | 0,04 |
| | 5–10 | 6,6 | 6,2–6,9 | 3,04 | 0,27 | 2,45 | 0,19 |
| СГ | 0–5 | 8,2 | – | 21,32 | 3,20 | 5,47 | 0,82 |
| | 5–10 | 7,3 | – | 5,45 | 0,82 | 2,22 | 0,33 |
| СО | 0–5 | 8,5 | 8,4–8,6 | 4,00 | 0,10 | 8,75 | 0,10 |
| | 5–10 | 6,1 | 5,9–6,3 | 2,85 | 0,19 | 3,03 | 0,38 |
| П | 0–5 | 5,5 | 5,3–5,8 | 0,06 | 0,01 | 0,19 | 0,04 |
| | 5–10 | 5 | 4,8–5,3 | 0,11 | 0,03 | 0,69 | 0,13 |

Примечания: 1. Слой 0–5 см соответствует техногенному горизонту, который возник из минерального исходного материала; слой 5–10 см — верхнему слою торфяной почвы.

2. SE — стандартная ошибка.

Серпентиновые материалы оказывали существенное влияние на нижележащий слой торфяной почвы, что видно при сравнении с вариантом П: указанные в таблице 2 характеристики статистически значимо (ANOVA Tukey HSD-test, $p < 0,01$) различались между вариантами с песком и с ССО. Серпентиновые материалы повышали рН нижележащей почвы, причем значения в опытах с ССО на 1–2,5 ед. превышают показатели, полученные для почвы под песком. Наибольший подщелачивающий эффект (до нейтральных значений рН) оказывал СГ. Также в почве под серпентиновыми материалами содержание Са в 3–4 раза и Mg в 26–50 раз было больше, чем в почве под песком.

За время эксперимента (4 года для СО, 6 лет для СМ и СГ) серпентиновые материалы увеличили содержание в почве Са в 3 раза, а Mg более чем в 30 раз по сравнению с содержанием в исходном грунте [13]. Песок за 6 лет эксперимента не оказал влияния на содержание макроэлементов в почве. Подщелачивающее действие материалов было обусловлено их минеральным составом: рН почвы под СГ увеличился на 3,7; под СМ — на 3,0; под СО — на 2,5; под П — на 1,4 по сравнению с исходной кислотностью (рН 3,6). Корреляционный анализ показал, что значения рН имеют высокие коэффициенты корреляции с магнием как в слое исходного материала ($R = 0,84$), так и в слое торфяной почвы ($R = 0,89$). Корреляция с кальцием была чуть ниже: $R = 0,66$ для верхнего слоя и $R = 0,75$ для нижнего слоя.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в целом проявления мелиоративного и подщелачивающего эффекта являются взаимосвязанными процессами. Растворение соединений кальция и магния, входящих в состав серпентиновых материалов, и их миграция в нижележащую почву приводит, с одной стороны, к нейтрализации кислот в торфяной техногенной почве и увеличению рН, а с другой стороны, — к увеличению содержания доступных растениям макроэлементов.

Проведенные исследования показывают, что серпентинсодержащие отходы имеют минеральный состав и химические свойства, позволяющие использовать их в качестве основного компонента при формировании почвенных конструкций на территории техногенной пустоши.

Литература

1. Kozlov M., Zvereva E. (2007) Industrial Barrens: Extreme Habitats Created by Non-Ferrous Metallurgy *Rev Environ Sci Biotechnol.*, 6:231–259.
2. Kashulina G. M., Kubrak A. N., Korobeinikova N. M. (2015) Soil Acidity Status in the Vicinity of the Severonikel Copper–Nickel Industrial Complex, Kola Peninsula. *Eurasian Soil Science*, 48 (4):432–444.
3. Lyanguzova I. V., Goldvirt D. K., Fadeeva I. K. Spatiotemporal Dynamics of the Pollution of Al-Fe-Humus Podzols in the Impact Zone of a Non-Ferrous Metallurgical Plant // *Eurasian Soil Science*. 2016. Vol. 49, no. 10. Pp. 1189–1203.
4. Koptsik G. N. (2014) Modern Approaches to Remediation of Heavy Metal Polluted Soils: a Review. *Eurasian Soil Science*, 47 (7): 707–722.
5. Huot H., Simonnot M.-O., Morel J.-L. (2015) Pedogenetic Trends in Soils Formed in Technogenic Parent Materials. *Soil Science*, 180 (4–5):182–192.
6. Slukovskaya M. V., Kremenetskaya I. P., Ivanova L. A., Vasilieva T. N. (2017) Remediation in Conditions of an Operating Copper-Nickel Plant: Results of Perennial Experiment. *Non-ferrous Metals*, 2:20–26.
7. Slukovskaya M. V., Ivanova L. A., Kremenetskaya I. P., Gorbacheva T. T., Drogobuzhskaya S. V., Lashchuk V. V., Markovskaya E. F. (2018) Rehabilitation of Industrial Barren in Arctic Region Using Mining Wastes. *The Open Ecology Journal*, 11:1–13. DOI: 10.2174/1874213001811010001
8. Межд. з-ка WO2011084079, МПК⁶ A01B 79/02, A01G 1/00, 31/00. Method for Biologically Recultivating Industrial Wastelands / V. A. Kotelnikov, L. A. Ivanova; Vladimir Aleksandrovich Kotelnikov, Liubov Andreevna Ivanova. № WO2010RU00001; заявл. 11.01.10; опубл. 14.07.11; приор. 11.01.10, № 2012117842 (РФ).
9. Böhm W. (1979) *Methods of Studying Root Systems* // *Ecological Studies* 33. Springer: Berlin. 191 p.
10. Carter M. R., Gregorich E. G. (2007) *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Second Edition. CRC Press. 1264 p.
11. Liang Y., Sun W., Zhu Y-G., Christie P. (2007) Mechanisms of Silicon-Mediated Alleviation of Abiotic Stresses in Higher Plants: a Review. *Env Poll* 147:422–428.
12. Матыченков В. В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва–растение: автореф. дисс. ... к. б. н.: 03.00.12, 03.00.27. Пушкино, 2008. 34 с.
13. Слуковская М. В., Иванова Л. А., Горбачева Т. Т., Дрогобужская С. В., Иноземцева Е. С., Марковская Е. Ф. Изменение свойств техногенно загрязненного грунта при использовании карбонатитового мелиоранта в зоне воздействия медно-никелевого комбината // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2013. № 6. С. 133–141.

Сведения об авторах

Слуковская Марина Вячеславовна,

кандидат биологических наук

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: kremen.mv@gmail.ru

Кременецкая Ирина Петровна,

кандидат технических наук

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru

Мосендз Ирина Александровна,

аспирант

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: mosendz@chemy.kolasc.net.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник
ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Иванова Любовь Андреевна,

доктор биологических наук
Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина ФИЦ «КНЦ РАН»,
Апатиты, Россия, e-mail: ivanova_la@inbox.ru

Slukovskaya Marina Vyacheslavovna,

PhD (Biology)
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: kremen.mv@gmail.ru

Kremenetskaya Irina Petrovna,

PhD (Engineering)
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail:
kremen@chemy.kolasc.net.ru

Mosendz Irina Alexandrovna,

Postgraduate
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail:
kremen@chemy.kolasc.net.ru mosendz@chemy.kolasc.net.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vitalevna,

PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia,
e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Ivanova Liubov Andreevna,

Dr. Sc. (Biology)
N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden and Institute of the Federal Research Centre
“KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: ivanova_la@inbox.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.51-56

УДК 661.882.22.14

Г. О. Самбуров, Ю. Г. Киселев

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

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
ТИТАНА ИЗ ОБОГАЩЕННОЙ СФЕНИТОВОЙ РУДЫ**

Аннотация

В статье представлены результаты исследований по усовершенствованию технологии химического обогащения сфенитовой руды с использованием в качестве реагентов растворов серной и соляной кислот. Содержание TiO_2 в очищенном концентрате при химическом обогащении повышается в 1,3–1,5 раза и составляет 27,8–30,5 мас.%. Изучена возможность применения для повышения скорости разделения жидкой и твердой фаз различных флотореагентов. Полученные концентраты использовались для получения сульфатных солей титана.

Ключевые слова:

сфен, сфенитовые линзы, химическая очистка, разложение концентрата, кристаллизация титановых солей.

G. O. Samburov, Yu. G. Kiselev

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF TITANIUM COMPOUNDS FROM THE ENRICHED SPHENITE ORE

Abstract

The results of study for improvement of technology for chemical enrichment of sphene was shown. The content of TiO_2 in the purified concentrate during chemical enrichment increases by 1,3–1,5 times and is 27,8–30,5 %. The possibility of using flotation reagents for enrichment has been studied. The resulting concentrates were used to obtain sulfate salts of titanium.

Keywords:

sphen, sphene lenses, chemical purification, decomposition of concentrate, crystallization of titanium compounds.

Введение

В состав комплексных апатито-нефелиновых руд (АНР) входят пять основных породообразующих минералов: апатит, нефелин, сфен (табл. 1), а также эгирин и титаномагнетит. При современной переработке руды ставится задача более полного извлечения апатита и частично нефелина. Остальные минералы практически не выделяются из-за их не востребованности и поэтому направляются в хвостохранилища.

Таблица 1

Перечень основных минералов, входящих в состав АНР

| Наименование минерала | Содержание минерала в руде, % | Формула минерала |
|-----------------------|-------------------------------|--|
| Апатит | 33,7–35,0 | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$ |
| Нефелин | 40,6–42,2 | $(\text{NaK})_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Сфен | 2,4–2,9 | CaSiTiO_5 |

Практический интерес из неиспользуемых минералов представляет сфен — титаносиликат кальция (CaTiSiO_5), в состав которого входит титан — важный стратегический компонент. Химической переработке сфенового концентрата посвящено немало публикаций [1, 2]. Среди них преобладают сернокислотные методы, при реализации которых получают целый ряд дефицитной и зачастую импортозамещающей продукции двойного назначения.

Следует отметить, что содержание минерала сфена в рудной массе колеблется в широких пределах. По традиционной технологии сфеновый концентрат получают из пенного продукта нефелиновой флотации. Это достаточно сложный по технологическим потокам процесс, поэтому извлечение сфена не превышает 10 %. Между тем встречаются участки, так называемые «сфенитовые гнезда-линзы», в которых концентрация сфена достигает 80 %. Повышенное содержание сфена отрицательно сказывается на процессе флотационного отделения апатита из-за близости свойств кальцийсодержащих минералов. С другой стороны, такие скопления сфена достаточно легко могут быть отделены от общей массы руды, при этом извлечение сфена может достигать 60–70 % от исходной руды.

В данной работе приводятся результаты исследований по химическому обогащению сфениновых руд, а также по возможности их химической переработки по сернокислотному варианту с получением титановых солей.

Методики эксперимента и объекты исследования

Наши предыдущие исследования, результаты которых представлены в работе [3], были направлены на изучение вещественного и минералогического состава сфенитовой руды, полученной с рудника Коашва, физическим методом ее обогащения с изучением распределения минералов по фракциям, а также поисковым исследованиям по вскрываемости различных фракций при взаимодействии с серной кислотой концентрации 550–600 г/л H_2SO_4 . Анализ полученных данных позволил сделать выводы о том, что при очистке сфенита раствором серной кислоты требуются большие временные затраты, особенно для фильтрации пульпы. Концентрация серной кислоты 550–600 г/л не позволяет достичь желаемого извлечения TiO_2 в жидкую фазу. Более того, процесс выщелачивания титана занимает много времени.

Приемы, которые использованы при проведении данных экспериментов, направлены на устранение выявленных недостатков с целью усовершенствования не только операции сульфатизации сфенита, но и технологии в целом. В частности, задача состояла в выборе наиболее эффективного реагента для химической очистки сфенитовой руды от примесей нефелина и сфена.

Объект исследования — сфенитовая руда, измельченная на щековой дробилке, а затем в шаровой мельнице при соотношении мелящих тел и концентрата 3:1 в течение 6 ч. Затем проводили классификацию (сухое просеивание) с отделением фракции порошка менее 40 мкм и определяли химический состав измельченного образца (табл. 2).

Таблица 2

Состав сфенитовой руды перед очисткой (регламентируемые компоненты)

| Компонент | TiO_2 | Al_2O_3 | P_2O_5 |
|-------------------|---------|-----------|----------|
| Содержание, мас.% | 20,5 | 4,36 | 5,6 |

Методика эксперимента включала проведение следующих технологических операций:

- очистка от примесей апатита и нефелина;
- сернокислотное вскрытие очищенного концентрата с получением производного раствора;
- кристаллизация из производного раствора сульфатных титановых солей в виде $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА) и $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ).

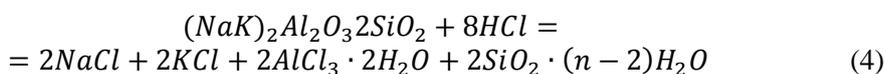
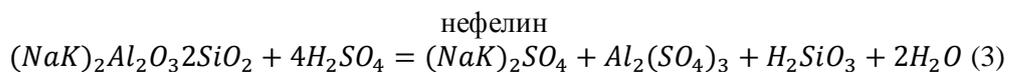
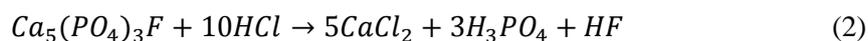
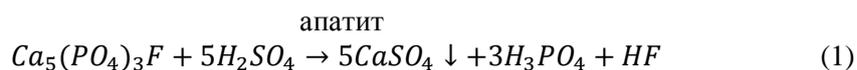
Для очистки руды от примесей навеску массой 400 г помещали в стеклянный стакан и обрабатывали раствором серной (80 г/л H_2SO_4) или соляной (50 г/л HCl) кислоты при соотношении Т:Ж = 1:4, температуре 50 °С и постоянном перемешивании в течение 2 ч.

Очищенные концентраты отфильтровывали на воронке Бюхнера (для ускорения фильтрации в пульпу вводились флокулянты NALCO 9601 PULV и Праестол 2660), промывали водой от маточника и проводили вскрытие серной кислотой. Для этого навеску массой 90 г помещали в лабораторную трехгорлую колбу объемом 500 см³, оснащенную термометром и обратным холодильником. Вскрытие проводили серной кислотой 850–950 г/л H_2SO_4 при соотношении Т:V_ж = 1:4, постоянном перемешивании в течение 4–12 ч и температуре кипения реакционной массы — 132–135 °С и 143–145 °С соответственно. Полученную при разложении суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали под вакуумом и промывали холодной водой (Т — 10–12 °С).

В процессе вскрытия титан (IV) переходит в раствор и после достижения критической концентрации по показателю растворимости осаждается в виде сульфата титанила вместе с ангидритом и кремнеземом. Образовавшийся осадок отделяли фильтрацией, после чего проводили водное выщелачивание из него титана (IV). Содержание титана в жидкой фазе после выщелачивания составляло 80–120 г/л при содержании H_2SO_4 100–150 г/л. После фильтрации суспензии после выщелачивания получали производственный сернокислотный раствор, который использовали для выделения двойной соли — аммония титанилсульфата методом реагентной кристаллизации. Раствор укрепляли кислотой до 350 г/л, в течение 2 ч загружали в него сульфат аммония при перемешивании, после чего суспензию перемешивали еще 2 ч и оставляли на 2 ч для формирования и роста кристаллов. СТА промывали насыщенным раствором сульфата аммония.

Обсуждение результатов

Высокое содержание примесей алюминия и фосфора обусловлено присутствием в сфенитовом образце минералов нефелина и апатита. Для снижения количества примесей осуществляли химическую очистку материала обработкой его в растворах минеральных кислот — серной и соляной. Ранее такие объекты для проведения очистки не использовались. Ниже приведены реакции, составляющие механизм процесса:



При обработке измельченной руды, на частицах которой находится некоторое количество оксида кальция (за счет активации поверхности частиц сфена), раствором серной кислоты концентрации 80–100 г/л H_2SO_4 образуется сульфат кальция в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ по реакции (1), а в раствор переходит фосфор и кислоторастворимые компоненты нефелина (алюминий и щелочные элементы). Сульфат кальция сосредоточен на поверхности частиц, о чем свидетельствуют микрофотографии образцов после их обработки (рис. 1). При обработке сфенитовой руды раствором соляной кислоты концентрации 50 г/л HCl в раствор переходит кальций по реакции (2) и растворимые в соляной кислоте компоненты, входящие в состав нефелина (реакции 3 и 4). SEM изображения сфенина после солянокислотной очистки (рис. 2) показывают, что поверхность кристаллов практически не имеет оболочки из новообразования, а сами кристаллы имеют четкие грани (табл. 3).

В процессе взаимодействия серной кислоты с очищенным сфенином отбирались пробы суспензии для определения в жидкой фазе содержания титана (по TiO_2) (рис. 3, 4).

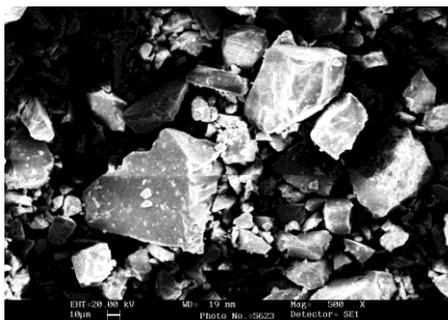
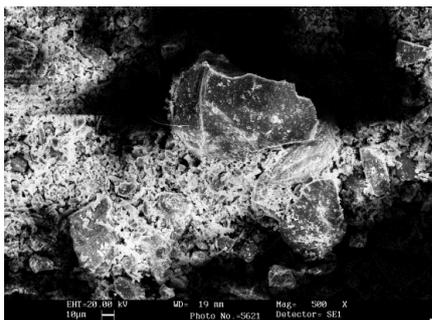


Рис. 1. SEM-изображение частиц сфенита после сернокислотной очистки

Рис. 2. СЭМ-изображение частиц сфенита после солянокислотной обработки

Таблица 3

Условия очистки и состав очищенного сфенита

| Компонент | Метод очистки | | | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|----------|----------------|---------------------|-------|----------|----------------|
| | H ₂ SO ₄ сернокислотный | | | | HCl солянокислотный | | | |
| | С, г/л | Т, °С | время, ч | состав, мас. % | С, г/л | Т, °С | время, ч | состав, мас. % |
| TiO ₂ | 80 | 50 | 2 | 27,7 | 50 | 50 | 2 | 30,5 |
| P ₂ O ₅ | | | | 2,69 | | | | 1,62 |
| Al ₂ O ₃ | | | | 0,16 | | | | 0,21 |

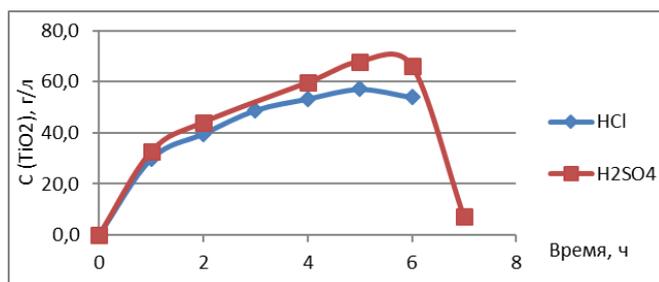


Рис. 3. Изменение содержания TiO₂ в жидкой фазе от времени вскрытия (C_{H₂SO₄} = 850 г/л)

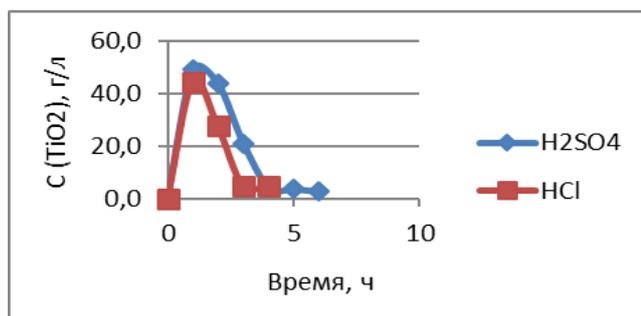


Рис. 4. Изменение содержания TiO₂ в жидкой фазе от времени вскрытия (C_{H₂SO₄} = 950 г/л)

Из приведенных графиков видно, что титан (IV) вначале выделяется в жидкую фазу реакционной массы, а затем осаждается в виде титанового соединения — СТМ вместе с сульфатом кальция и кремнеземом. Причем скорость выщелачивания увеличивается с повышением концентрации кислоты, однако извлечение титана в жидкую фазу повышается на 25 % в случае, когда для вскрытия используется серная кислота с концентрацией 850 г/л H_2SO_4 . При выщелачивании комплексного осадка получали титансодержащий раствор, из которого кристаллизацией выделяли двойную соль СТА. Полученное соединение по структуре, составу и свойствам не отличается от получаемого ранее продукта. В частности, содержание в нем TiO_2 равняется 21,5 %, показатель основности — 42,1 %, растворяется в воде при комнатной температуре с получением концентрированного раствора — 100 г/л по TiO_2 .

Таким образом, результаты исследований послужили основой для усовершенствования технология переработки исходной сфенитовой руды за счет проведения её обогащения по титану способом химической обработки минеральными кислотами — серной кислотой 80 г/л H_2SO_4 и соляной кислотой 50 г/л HCl . Содержание титана в концентрате при этом повысилось в 1,3—1,5 раза и составило соответственно 27,8 и 30,5 % по TiO_2 . Снижение содержания в руде примесей апатита и нефелина соответствует 80 %. Такой концентрат можно считать кондиционным, что и было подтверждено последующей его переработкой по сернокислотному варианту с получением титанового соединения в виде аммония титанил сульфат, который является прекурсором в синтезе различных функциональных титансодержащих материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного фонда № 17-43-150977.

Литература

1. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. 186 с.
2. Титан и его соединения / Н. А. И. Николаев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2001. 152 с.
3. Самбуров Г. О., Щукина Е. С., Киселев Ю. Г. Титансодержащий концентрат из «сфенитовых» руд // Труды Кольского научного центра РАН. 2017. № 5 (8). С. 148–154.

Сведения об авторах

Самбуров Глеб Олегович,

техник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: samgleb@yandex.ru

Киселев Юрий Геннадьевич,

инженер

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: kiselev_yg@chemy.kolasc.net.ru

Samburov Gleb Olegovich,

Technician

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: samgleb@yandex.ru

Kiselev Yuriy Gennadievich,

Engineer

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: kiselev_yg@chemy.kolasc.net.ru

В. Г. Николаев, Е. В. Сергиянский, А. А. Паливода
Апатитский филиал Мурманского арктического государственного университета

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДЛИНЫ ПОГЛОЩАЮЩЕГО СЛОЯ АТОМОВ В ГРАФИТОВОМ АТОМИЗАТОРЕ

Аннотация

В работе с помощью программного комплекса Ansys-Fluent было проведено моделирование графитовой печи HGA-500 фирмы PerkinElmer. Изучено распределение температуры вдоль графитового атомизатора, показано, что эффективная длина поглощающего слоя атомов отличается от геометрической, что приводит к погрешности теоретического расчета характеристической массы вещества.

Ключевые слова:

графитовая печь, математическая модель, характеристическая масса, длина поглощающего слоя.

V. G. Nikolaev, E. V. Sergiyanskiy, A. A. Palivoda
Apatity Branch of Murmansk Arctic State University

THEORETICAL CALCULATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LENGTH OF THE ABSORBING LAYER OF ATOMS IN A GRAPHITE ATOMIZER

Abstract

Using the software complex Ansys-Fluent a simulation of the Perkin Elmer's graphite furnace HGA-500 was carried out. The temperature distribution along the graphical atomizer was studied, it was shown that the effective length of the absorbing layer of atoms differs from the geometrical one, which leads to an error in the theoretical calculation of the characteristic mass of the substance.

Keywords:

graphite furnace, mathematical model, characteristic mass, length of absorbing layer.

В настоящее время во многих аналитических лабораториях мира применяют атомно-абсорбционные спектрометры с графитовыми атомизаторами, обладающими высокой чувствительностью, селективностью и быстротой определения. В работе Б. В. Львова [1] была проделана попытка рассчитать, на основе фундаментальных констант вещества, теоретическое значение характеристической массы элемента и сравнить полученный результат с экспериментальным значением.

В настоящей работе представлена математическая модель графитового атомизатора, с помощью которой изучалось поле распределения температуры при различных токах, протекающих через атомизатор. На основе температурного распределения была получена эффективная длина поглощающего слоя атомного пара в графитовой печи.

Для расчета характеристической массы вещества использовался метод «температурной печи с платформой» — (STPF), предложенный впервые Уолтером Славиним и Борисом Львовым. Этот метод использует быстрый нагрев атомизатора, остановку потока газа внутри атомизатора, использование пирографитовой платформы и применение Земеновского корректора неселективного поглощения [2, 3].

Теоретический расчет характеристической массы элемента, то есть такой массы вещества, которая при атомизации в печи соответствует эквивалентному сигналу поглощения в 1 %.

Расчет характеристической массы производится по формуле, приведенной в работе [2], которая включает фундаментальные константы вещества, а также учитывает геометрические размеры атомизатора:

$$m^0 = 5.08 \times 10^{-13} \times \frac{MD\Delta\tilde{\nu}_D}{H(\alpha, \omega)\gamma\delta f} \times \frac{Z(T)}{g \exp(-E/kT)} \times \frac{r^2}{l^2},$$

где M — молярная масса элемента (г/моль); D — коэффициент диффузии атомов в аргоне (см²/с); $\tilde{\nu}_D$ — доплеровская ширина линии (см⁻¹); $H(\alpha, \omega)$ — интеграл Фойхта для точки контура абсорбционной линии, удаленной от ее центра на величину ω — $0,72\alpha$, где α — параметр Фойхта; γ — коэффициент, учитывающий сверхтонкую структуру линии и доплеровскую ширину линии в источнике света; f — сила осциллятора; $Z(T)$ — статистическая сумма; g и E — статистический вес и энергия нижнего уровня линии; r — радиус трубчатой печи; l — длина поглощающего слоя трубчатой печи.

Используемая модель в программном комплексе Ansys-Fluent состоит из следующих компонентов (рис. 1).



Рис. 1. Компоненты моделирования

С помощью программы определена математическая модель печи и атомизатора в сборе, в которой происходит атомизация вещества (рис. 2, 3).

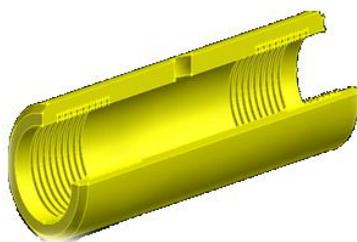


Рис. 2. Графитовая печь

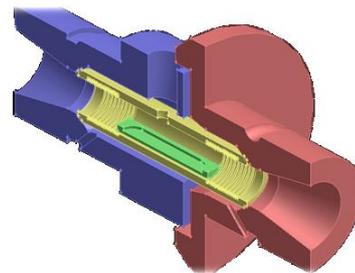


Рис. 3. Графитовая печь с атомизатором в сборе

При дальнейшем моделировании и подаче напряжения на электроды было получено следующее распределение температур (рис. 4). В расчетах учитывались коэффициенты теплопроводности, термического сопротивления графита, параметры аргона, тепловые потери через стенки и электроды.

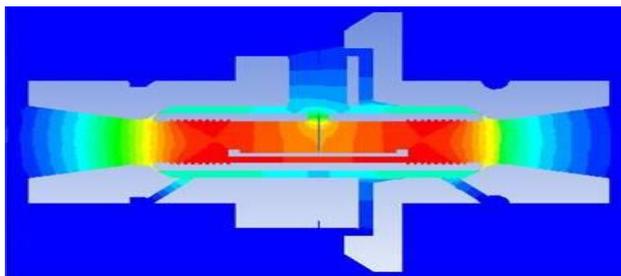


Рис. 4. Распределение температуры вдоль атомизатора

Распределение температуры нагрева графитовой печи для 2700 К показано на рисунке 4, где видно, что вблизи электрода, температура резко падает, в итоге эффективная длина поглощающего слоя не равняется длине графитовой печи 28 мм, а равна 26 мм. При уменьшении температуры до 2500 К эффективная длина уменьшается до 25,5 мм. Таким образом, полученные данные, подставленные в приведенную выше формулу, приведут к небольшому уточнению теоретического значения характеристической массы. Так, например, для Al в работе [1] расчетное значение характеристической массы было 8,1 пг, а стало 9,8 пг при экспериментальном значении 11,8 пг. Отношение расчетной к экспериментальной характеристической массе увеличилось с 0,69 до 0,83, то есть приблизило теоретическое значение к экспериментальному.

Литература

1. Theoretical Calculation of the Characteristic Mass in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / B. V. L'vov et al. // Spectrochimica Acta, 1986.
2. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 1966. 392 с.
3. L'vov B. V. A Continuum Source vs. Line Source on the Way Toward Absolute Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // Spectrochimica Acta. Part B. 54. 1999.

Сведения об авторах

Николаев Виктор Григорьевич,

студент

Апатитский филиал Мурманского арктического государственного университета,
e-mail: nikolaev@arcticsu.ru

Сергиянский Евгений Васильевич,

студент

Апатитский филиал Мурманского арктического государственного университета

Паливода Анита Александровна,

студентка

Апатитский филиал Мурманского арктического государственного университета

Nikolayev Viktor Grigor'yevich,

Student

Apatity Branch of Murmansk Arctic State University, e-mail.ru: e-mail: nikolaev@arcticsu.ru

Sergiyanskiy Yevgeniy Vasil'yevich,

Student

Apatity Branch of Murmansk Arctic State University

Palivoda Anita Aleksandrovna

Student

Apatity Branch of Murmansk Arctic State University

А. Ю. Соколов¹, А. Г. Касиков²

¹ *Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ 2-ОКТАНОНОМ

Аннотация

В ходе работы изучалась возможность экстракции железа (III) из растворов хлороводородной кислоты 2-октанолом. Получены данные о влиянии концентраций хлороводородной кислоты, железа (III) и кетона на процесс экстракции. Получены изотермы экстракции и реэкстракции железа (III).

Ключевые слова:

экстракция, железо (III), 2-октанол.

A. Yu. Sokolov¹, A. G. Kasikov²

¹ *Apatity Branch of Murmansk State Technical University*

² *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

EXTRACTION OF IRON (III) FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY 2-OCTANONE

Abstract

The possibility of extraction of iron (III) from hydrochloric acid solutions by 2-oktanone was investigated. The data on the effect of the concentrations of hydrochloric acid, iron (III) and ketone on the extraction process were received. Isotherms of extraction and stripping were studied.

Keywords:

extraction, iron (III), 2-oktanone.

Введение

Хлорид железа (III) является одной из наиболее востребованных неорганических солей. Широкое распространение хлорное железо получило в качестве коагулянта в процессе очистки промышленных и городских сточных вод. Чистое хлорное железо используют при получении порошков железа и его оксида, в производстве сплавов для электронной промышленности, травлении медных пластин и других материалов из меди, а также синтезе различных соединений железа [1, 2].

Одним из наиболее доступных источников FeCl_3 являются железосодержащие растворы хлороводородной кислоты, образующиеся в самых разнообразных процессах, в том числе при травлении в сталелитейной промышленности, при котором окалина удаляется с помощью хлороводородной кислоты. Образующиеся солянокислые растворы могут содержать не только железо, но и никель, цинк, марганец, а также ряд других металлов. Задача извлечения железа из хлоридных растворов возникает и при переработке сырья, содержащего цветные металлы [3].

Одним из наиболее распространенных методов извлечения из растворов является его гидролитическое осаждение. Однако при переработке кислых растворов способ малоприменим из-за необходимости нейтрализовать большие объемы кислоты. Избежать нейтрализации кислоты возможно, если использовать для извлечения железа (III) метод жидкостной экстракции.

Сведения о поведении железа (III) при экстракции из растворов HCl имеются для большого числа органических реагентов — простых и сложных эфиров, спиртов, кетонов, различных фосфорорганических соединений и др. Железо экстрагируется в большинстве случаев достаточно хорошо, что и позволяет использовать этот приём в аналитической или радиохимической практике [4].

Ранее было установлено, что при экстракции железа (III) кислородсодержащими растворителями из растворов с концентрацией хлорид-иона менее 8 моль/дм³ формы существования железа в экстракте и в равновесной водной фазе различны. В экстракте железо присутствует в виде тетрахлороферриат-иона, в водной фазе — в виде других хлоридных и аквакомплексов. Как показано в работе [5], присутствие органического растворителя сдвигает равновесие реакции образования хлоридных комплексов железа в сторону FeCl₄⁻-иона.

Для изучения возможности жидкостной экстракции железа (III) применялись различные экстрагенты: фосфорорганические кислоты (D2ЕНРА, РС88А), карбоновые кислоты (Versatic 10), третичные амины (Alamine 336), четвертичные аммониевые соли (Aliquat 336), нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат (ТБФ), метилизобутилкетон (МИБК), Суапех 921, Суапех 923, амиды), хелатные экстрагенты (Lix 860).

Экстракция фосфорорганическими кислотами происходит по катионообменному механизму, поэтому ионы многих металлов экстрагируются вместе с железом. Карбоновые кислоты имеют высокую растворимость в водной фазе, что приводит к потере экстрагента. Кроме того, в случае использования катионообменных экстрагентов при переработке солянокислых растворов также требуется их предварительная нейтрализация [6].

Наиболее распространенные нейтральные экстрагенты (ТБФ, алифатические одноатомные спирты, МИБК) также имеют свои недостатки: трибутилфосфат относится ко второму классу опасности веществ (ПДК = 0,5 мг/м³) [7], спирты экстрагируют хлороводородную кислоту [8, 9], а температура вспышки МИБК 14 °С. 2-октанон же по этим показателям более предпочтителен: он относится к четвёртому классу опасности (ПДК = 200 мг/м³) [7], а его температура вспышки, по разным источникам, — 55–62 °С. К тому же кетоны практически не экстрагируют соляную кислоту [10]. Поэтому, в данной работе рассмотрена возможность экстракции железа из растворов хлороводородной кислоты 2-октаноном.

Оборудование и реактивы

Раствор хлорида железа (III) с концентрацией 4,5 моль/дм³ готовили растворением навески FeCl₃·6H₂O в дистиллированной воде. В дальнейшей работе данный раствор использовали в качестве исходного, последующие растворы были приготовлены разбавлением исходного до нужных концентраций.

В качестве экстрагента использовали 2-октанон марки «Ч». В качестве инертного разбавителя — октан.

Концентрацию железа в водной фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AAnalyst 400 (США) или путем комплексонометрического титрования по следующей методике: к аликвоте добавляли 10 мл ацетатного буферного раствора, несколько крупинок сульфосалициловой кислоты и титровали 0,1 N раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в жёлтую [11]. Концентрацию железа в органической фазе определяли по разнице его содержания в исходном растворе и рафинате.

Методика эксперимента

Жидкостную экстракцию проводили интенсивным встряхиванием смеси водной, содержащей определенные концентрации Fe (III) и HCl, и органической фазы при различных соотношениях О:В в течение 5 мин при температуре 298 К. После расслоения фаз отделяли органическую фазу от водной, к органической приливали определенные объемы дистиллированной воды и проводили реэкстракцию в течение 5 мин при температуре 298 К. После расслоения фаз отделяли органическую фазу от водной. При проведении исследований кинетики экстракции и реэкстракции время перемешивания варьировали от 0,5 до 15 мин.

Результаты и их обсуждение

В начале работы была изучена кинетика процессов экстракции и реэкстракции железа (III) 2-октанолом. Установлено, что в процессе экстракции Fe (III) равновесие достигается в течение 0,5 мин. При увеличении времени контакта фаз степень извлечения не изменяется.

Изучая кинетику перехода железа (III) из органической фазы в водную было выявлено, что Fe (III) на 96 % переходит в реэкстракт из фазы экстрагента за 1 мин. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз значение реэкстракции не изменяется (рис. 1).

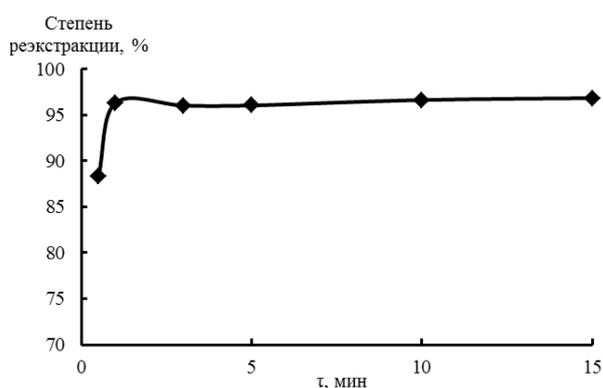


Рис. 1. Зависимость степени реэкстракции железа (III) от времени контакта фаз

Зависимость влияния концентрации хлороводородной кислоты на экстракцию железа (III) 2-октанолом представлена на рисунке 2. Видно, что при концентрации HCl меньше 2 моль/дм³ экстракция практически не происходит, а при увеличении концентрации соляной кислоты от 2 до 6 моль/дм³ экстракция Fe (III) резко увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации хлороводородной кислоты экстракция остаётся практически неизменной.

Анализируя зависимость экстракции Fe (III) от концентрации 2-октанона (рис. 3) можно прийти к выводу, что экстракционная способность 2-октанона резко падает при снижении его концентрации в смеси с инертным разбавителем. Если при объемной концентрации 2-октанона 100 % коэффициент распределения составляет 90, то уже при добавлении 20 % октана падает до 11, а для 50 % раствора 2-октанона коэффициент распределения не превышает 1.

Из зависимости lgD от lgC (2-октанон) было также определено сольватное число, которое составило при экстракции железа (III) из 6-молярной HCl 5,56.

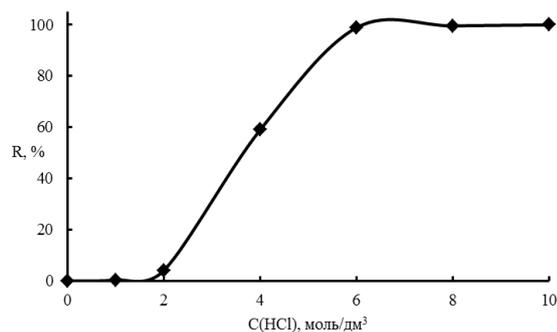


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на экстракцию Fe (III) 2-октаном.
 $C(\text{Fe}) = 0,18 \text{ моль/дм}^3$

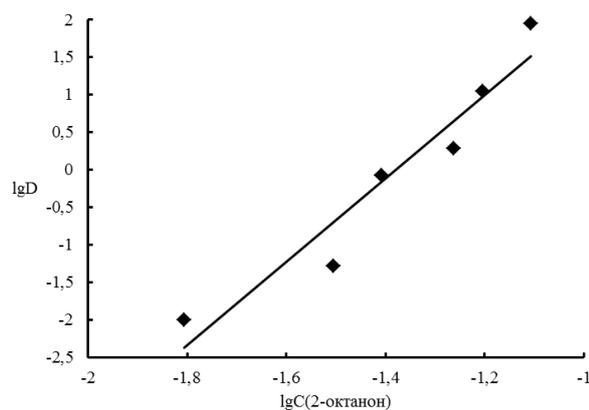


Рис. 3. Влияние концентрации 2-октанона на экстракцию Fe (III).
 $C(\text{Fe}) = 0,18 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/дм}^3$

Для определения полноты экстракции железа (III) из растворов хлороводородной кислоты получены две изотерма экстракции Fe (III). Первая изотерма (рис. 4.) получена путем варьирования соотношения объемов органической и водной фаз (О:В), а вторая (рис. 5) — путём изменения концентрации железа (III) соответственно.

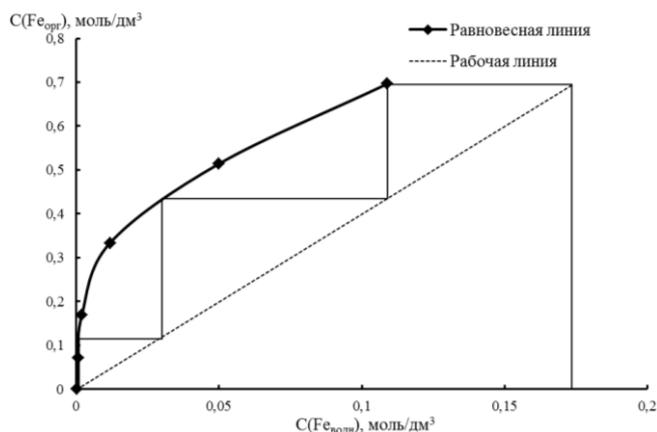


Рис. 4. Изотерма экстракции Fe (III) 2-октаном при различных соотношениях О:В.
 $C(\text{Fe}) = 0,18 \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/дм}^3$, $T = 298 \pm 1 \text{ К}$

Их полученных изотерм экстракции видно, что для полного перехода железа (III) из водной фазы в органическую необходимо три ступени экстракции. Различия в изотермах можно объяснить тем, что при экстракции Fe (III) из растворов, в которых концентрация железа более 0,5 моль/дм³, 2-октанон начинает поглощать большее количество воды из рафината, чем при экстракции из менее концентрированных растворов. Кроме того, при увеличении концентрации железа (III) увеличивалась и концентрация хлоридных ионов.

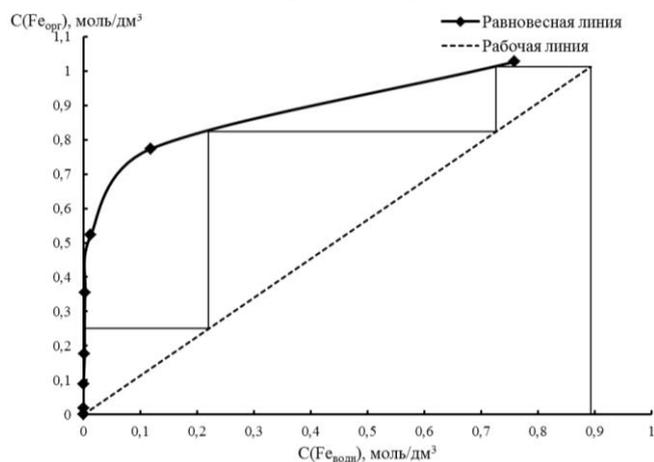


Рис. 5. Изотерма экстракции железа (III) 2-октанолом при изменении концентрации Fe (III). $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/дм}^3$, $T = 298 \pm 1 \text{ К}$

Также была получена изотерма реэкстракции при различных соотношениях О:В (рис. 6). Для полного извлечения железа (III) из органической фазы в водную необходимо 5 ступеней реэкстракции. При этом на первой стадии извлечения Fe (III) из органической фазы в водную при соотношении О:В = 10:1 получен реэкстракт с концентрацией 1,42 моль/дм³, что говорит о возможности с помощью 2-октанона проводить не только глубокую экстракцию железа (III) из раствора хлороводородной кислоты, но и получать на стадии водной реэкстракции концентрированные по железу растворы.

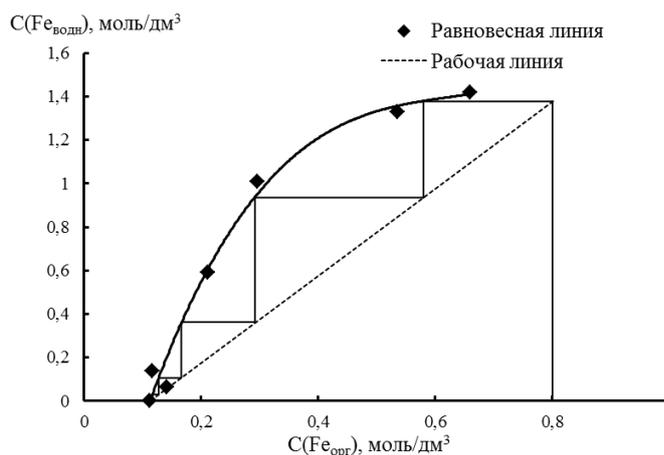


Рис. 6. Изотерма реэкстракции Fe (III) из фазы 2-октанона при различных соотношениях О:В. $C(\text{Fe}_{\text{орг}}) = 0,80 \text{ моль/дм}^3$, $T = 298 \pm 1 \text{ К}$

Заключение

Использование 2-октанона позволяет всего за 1 ступень извлечь Fe (III) более чем на 98 % при экстракции из 6-молярной хлороводородной кислоты и времени контакта фаз 0,5 мин. Для полной экстракции Fe (III) необходимо 3 ступени, для полной реэкстракции — 5 ступеней. Железо (III) практически количественно переходит из органической фазы в водную за 1 мин. После первой ступени реэкстракции возможно получить реэкстракт с концентрацией железа (III) 1,42 моль/дм³.

Таким образом, 2-октанон является перспективным экстрагентом для извлечения железа (III) из растворов хлороводородной кислоты.

Литература

1. Межд. з-ка WO9943408, МПК⁶ B01D 11/04, C01B 9/02, C01G 49/10. Solvent Extraction of Ferric Chloride / Wadhawan Satish C.; № WO1999US04141; заявл. 25.02.99; опубл. 02.09.99; приор. 25.02.98, № 19980075936P (США).
2. Копкова Е. К. Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетитов: автореф дисс. Апатиты. 2003. 27 с.
3. Пат. 2615527 РФ, МПК C01B 9/02, C01G 49/06, C01B 7/07, C22B 3/10, 3/44, C23G 1/36 (2006.01). Способ концентрирования и отделения хлоридов металлов в/из содержащего хлорид железа (III) раствора соляной кислоты / Вайссенбек, Херберт, Фогль, Дитер; СМС СИМАГ ПРОУСЕСС ТЕКНОЛОДЖИЗ ГМБХ (Австрия). № 2014129074; заявл. 12.12.12; опубл. 05.04.17, Бюл. № 10; приор. 16.12.11, № 20110001838 (Австрия).
4. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалкин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
5. Золотов Ю. А., Серякова И. В., Антипова-Каратаева И. И., Куценко Ю. И., Карякин А. В. Влияние органического растворителя на образование тетрахлоферриат-иона при экстракции железа из хлоридных растворов // Журнал Неорганической химии. 1962, Т. VII, вып. 5. С. 1197–1203.
6. Zhang G., Chen D., Wei G., Zhao H., Wang L., Qi T., Meng F., Meng L. Extraction of Iron (III) from Chloride Leaching Liquor with High Acidity Using Tri-N-Butyl Phosphate and Synergistic Extraction Combined with Methyl Isobutyl Ketone // Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 150. Pp. 132–138.
7. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гиги. нормативы // Минздрав России. М., 2003.
8. Касиков А. Г., Петрова А. М. Экстракция серной и хлороводородной кислот высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, вып. 12. С. 1966–1970.
9. Дегтев М. И., Закономерности экстракции ионов железа (III) из хлороводородных растворов алифатическими спиртами // Вестник Пермского ун-та. 2013. Вып. 1 (9). С. 37–46.
10. Николотова Т. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями // Справочник по экстракции / под ред. А. М. Розена. М.: Атомиздат: 1976. Т. 1. 600 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.

Сведения об авторах

Соколов Артем Юрьевич,

студент

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: sokolovartyom@yandex.ru

Касиков Александр Георгиевич,

кандидат химических наук

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: cobaltag@yandex.ru

SokolovArtemYurievich,

Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, e-mail: sokolovartyom@yandex.ru

Kasikov Alexander Georgievich,

PhD (Chemistry)

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia, e-mail: cobaltag@yandex.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.66-71

УДК 541.145: 546.824.31

П. А. Солодкая, М. Л. Беликов

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

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co-МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ПРИМЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ: АНИЛИН, ФЕРРОИН, МЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ

Аннотация

Изучены фотокаталитические свойства Co-модифицированного диоксида титана на примере различных органических красителей. Показано, что Co-модифицированный TiO₂ проявляет избирательную фотокаталитическую активность (ФКА) по отношению к разным красителям.

Ключевые слова:

диоксид титана, кобальт, модифицирование, фотокаталитические свойства, красители.

P. A. Solodkaya, M. L. Belikov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES OF Co-MODIFIED TITANIUM DIOXIDE USING THE EXAMPLE OF VARIOUS ORGANIC DYES: ANILINE, FERROIN, METHYLENE BLUE

Abstract

The photocatalytic properties of various organic dyes have been studied. It is shown that Co-modified TiO₂ exhibits selective photocatalytic activity (PKA) with respect to different dyes.

Keywords:

titanium dioxide, cobalt, modification, photocatalytic properties, dyes.

Диоксид титана является многофункциональным материалом и имеет широкий круг применения: фотокатализаторы в процессах очистки стоков от органических загрязнений, подавления жизнедеятельности микрофлоры в водных средах, самоочистки поверхностей строительных конструкций, преобразования солнечной энергии, разложения воды. Модифицирование переходными металлами улучшает фотокаталитическую активность пленок TiO_2 , в частности, в реакциях фоторазложения красителей.

Ранее были синтезированы композиты Со-модифицированного TiO_2 , исследованы их сорбционные свойства и фотокаталитическая активность на примере деградации ферроина [1–5]. В работе [5] исследована зависимость адсорбции ферроина и метиленового синего от pH раствора на фотокаталитически активном диоксиде титана, модифицированном Со. Показано, что адсорбционная способность этих фотокатализаторов при различных pH существенно отличается (рис. 1), это объясняется различными значениями редокс-потенциалов красителей, которые составляют 0,011 В у метиленового синего, 0,45 В у анилина и 1,06 В у более полярного ферроина.

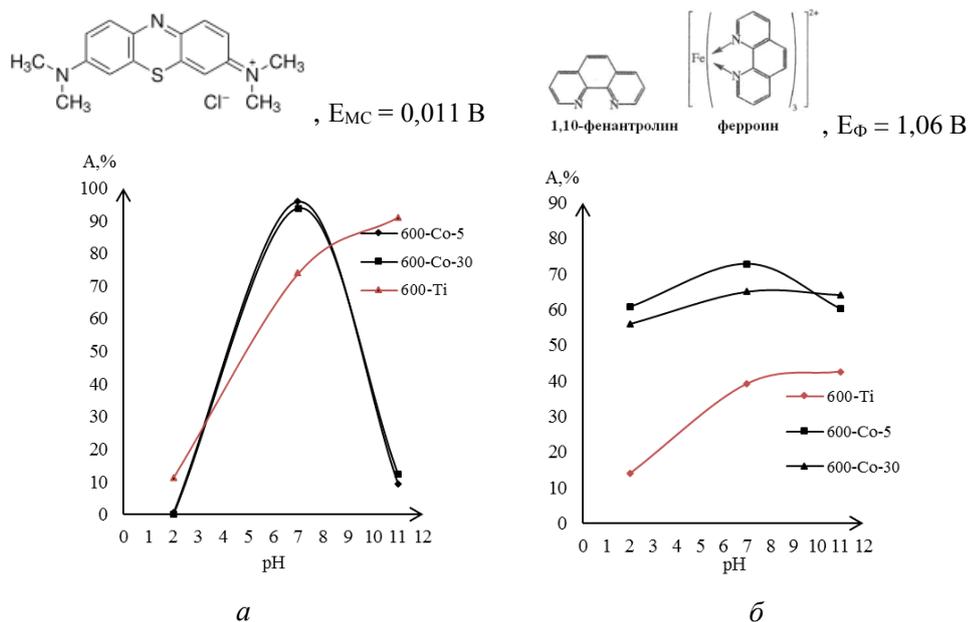


Рис. 1. Зависимость извлечения из раствора (А, %) метиленового синего (МС) и ферроина чистым TiO_2 и его модифицированными образцами Со-5 и Со-30 с идентичными фазовыми составами (анатаз, рутил, метатитанат кобальта CoTiO_3), но с содержанием 5 или 30 масс.% Со соответственно: *а* — метиленовый синий; *б* — ферроин [5]

Так, адсорбционная способность Со-модифицированных образцов относительно метиленового синего существенно снижается при отклонении от $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, находящейся в области 7,5–7,7. Напротив, при отклонении от $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ адсорбционная способность исследуемых образцов относительно ферроина изменяется не сильно. Из рисунка 1 [5] видно, что изменение степени модифицирования кобальтом от 5 до 30 масс.% не существенно меняет характер адсорбции как в случае метиленового, так и в случае ферроина.

Цель данной работы — изучение фотокаталитических свойств композитов Со-модифицированного TiO₂ по отношению к метиленовому синему и промышленному красителю анилину с последующим сравнением полученных результатов с данными по ферроину [4].

Композиционные материалы на основе TiO₂ модифицированного 5÷30 масс.% Со были получены в процессе совместного гидролиза солей TiCl₄ и СоCl₂ в растворе аммиака согласно методике, описанной в работах [1–3, 6]. Используемые реактивы соответствуют квалификации «хч». Отделенный осадок промывали большим количеством воды (Т:Ж = 1:100), с последующей термообработкой на воздухе. Изменяемыми параметрами в процессе получения нанокompозитов являлись степень модифицирования (5÷30 масс.% Со) и температура термообработки 400–800 °С.

ФКА синтезированных материалов изучали по степени обесцвечивания водных растворов красителей. Навеску образца массой 0,1 г помещали в колбу с раствором красителя, V_{р-ра} = 50 мл. Исходная концентрация ферроина и анилина составляла 100 мг/л, а метиленового синего — 50 мг/л. Суспензии облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 ч, перемешивая на перемешивающем устройстве ЛАБ ПУ-01. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин. Раствор декантировали и измеряли концентрацию красителя на спектрофотометре СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле:

$$E = [(C_0 - C_k) / C_0] \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где E — ФКА образца (%); C₀ — исходная концентрация ферроина в растворе; C_к — конечная концентрация ферроина в растворе.

Результаты исследования физико-химических и фотокаталитических свойств Со-модифицированного TiO₂ представлены в таблице 1 и на рисунках 2–4.

Таблица 1

ФКА по ферроину, анилину и метиленовому синему порошков TiO₂-Со в зависимости от температуры обработки, фазового состава и удельной поверхности

| Со, мас.% | t, °С | S, м ² /г | РФА | Ферроин | | Метиленовый синий | | Анилилин | |
|-----------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|------|
| | | | | C _{конь} , мг/л | E, % | C _{конь} , мг/л | E, % | C _{конь} , мг/л | E, % |
| 5 | 400 | 216 | ам | 54,8 | 45,2 | 30,85 | 19,15 | 91,1 | 8,9 |
| 5 | 500 | 13,5 | ам, а | 67,52 | 32,48 | 50 | 0 | 92,5 | 7,5 |
| 5 | 600 | 13,4 | а, р, СоTiO ₃ | 49,09 | 50,91 | 46,86 | 3,14 | 36,3 | 63,7 |
| 5 | 700 | – | р, СоTiO ₃ | 85,1 | 14,9 | 50 | 0 | 80,3 | 19,7 |
| 5 | 800 | – | р, СоTiO ₃ | 93,89 | 6,11 | 50 | 0 | 92,4 | 7,6 |
| 10 | 400 | 219 | ам | 74,2 | 25,8 | 24,2 | 25,8 | 86,3 | 13,7 |
| 10 | 500 | – | – | 63,3 | 36,7 | 47,8 | 2,2 | 7,7 | 92,3 |
| 10 | 600 | 18,0 | а, р, СоTiO ₃ | 64,89 | 35,11 | 46,2 | 3,8 | 76,1 | 23,9 |
| 10 | 700 | 3,53 | а, р, СоTiO ₃ | 50,99 | 49,01 | 47,73 | 2,27 | 76,2 | 23,8 |
| 10 | 800 | – | р, СоTiO ₃ | 94,3 | 5,7 | 48,5 | 1,5 | 93,1 | 6,9 |
| 20 | 400 | 213 | ам | 85,96 | 14,4 | 47,3 | 2,7 | 88,6 | 11,4 |
| 20 | 500 | 51,1 | а, СоTiO ₃ | 53,27 | 46,73 | 46,6 | 3,4 | 48,4 | 51,6 |
| 20 | 600 | 13,5 | а, р, СоTiO ₃ | 82,34 | 17,66 | 45,3 | 4,7 | 41,3 | 58,7 |
| 20 | 700 | 5,31 | а, р, СоTiO ₃ | 72,1 | 27,9 | 47,28 | 2,72 | 84,4 | 15,6 |
| 20 | 800 | – | р, СоTiO ₃ | 92,3 | 7,7 | 45,5 | 4,5 | 91,8 | 8,2 |
| 30 | 400 | 113 | ам | 50,1 | 49,9 | 50 | 0 | 10,1 | 89,9 |
| 30 | 500 | 39 | ам | 52,57 | 47,43 | 50 | 0 | 2,3 | 97,7 |
| 30 | 600 | 17,1 | а, р, СоTiO ₃ | 62,65 | 37,35 | 47,46 | 2,54 | 9,3 | 90,7 |
| 30 | 700 | 8,17 | а, р, СоTiO ₃ | 81,8 | 18,2 | 47,16 | 2,84 | 98,8 | 1,2 |
| 30 | 800 | – | р, СоTiO ₃ | 91,4 | 8,6 | 45,9 | 4,1 | 99,1 | 0,9 |

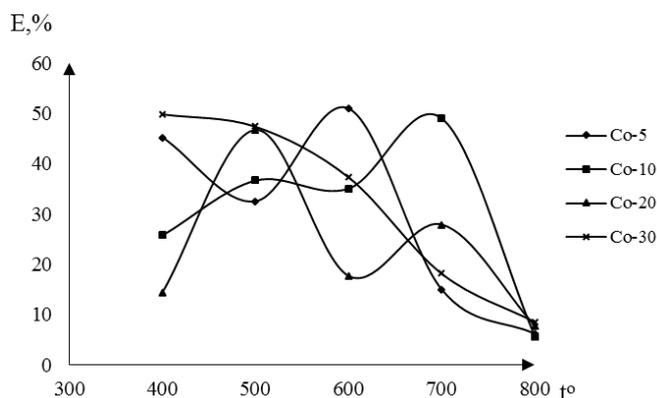


Рис. 2. Зависимость ФКА (E, %) синтезированных продуктов от температуры термообработки и степени легирования Co (5–30 масс.%) с ферроином [4]

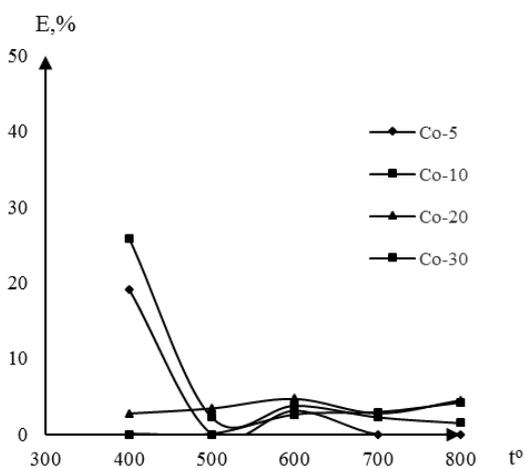


Рис. 3. Зависимость ФКА (E, %) синтезированных продуктов от температуры термообработки и степени легирования Co (5–30 масс.%) с метиленовым синим

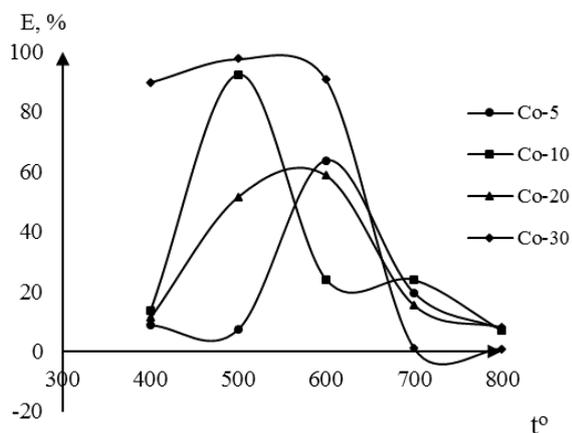


Рис. 4. Зависимость ФКА (E, %) синтезированных продуктов от температуры термообработки и степени легирования Co (5–30 масс.%) с анилином

Образцы, прокаленные при 400 °С, являются аморфными, поэтому в данной работе рассматривать их как фотокатализаторы не будем. При 500 °С изучаемые образцы частично аморфны. При 600 °С во всех образцах формируется отдельные фазы, обладающие четкой кристаллической структурой (табл. 1) при этом сохраняется достаточно развитая удельная поверхность.

Исследования ФКА образцов Со-модифицированного диоксида титана в реакции деградации ферроина при облучении видимым светом показали, что максимальные значения ФКА наблюдаются для образцов 600-Со-5 и 700-Со-10, а также для образцов 500-Со-20 и 500-Со-30 (рис. 2). Максимальные значения ФКА при деградации метиленового синего наблюдаются у всех образцов, прокаленных при 600 °С (рис. 3). При деградации анилина наилучшая ФКА наблюдалась для образцов 500-Со-30 и 500-Со-10. Также высокая степень ФКА наблюдалась для образцов 600-Со-5, 600-Со-20 и 600-Со-30 (рис. 4).

Рассмотренные материалы проявляют избирательную ФКА по отношению к разным красителям. Это объясняется тем, что используемые красители обладают различными редокс-потенциалами, что, в свою очередь, определяет их различную адсорбцию исследуемыми материалами. Адсорбция же, как известно [7–9], является первичным процессом при фотокаталитическом разрушении органических веществ.

Благодаря полученным данным, можно подобрать конкретный фотокатализатор под конкретный загрязнитель, в рассмотренном случае — органический краситель.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-48-510350.

Литература

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т. Спектральная фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного вольфрамом. ДАН, 2012. Т. 443. № 2.
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Nanocomposites Based on Titanium Dioxide Alloyed with Transition Metals and Photocatalytically Active in the Visible and Near-IR Ranges // Scientific-Technological Conference. Russian-Spanish Innovation Business-Forum (Madrid, May 12–14, 2011). P. 44–46.
3. Беликов М. Л., Солодка П. А., Стадникова К. И., Седнева Т. А., Ахметова Т. В. Зависимость физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, модифицированного кобальтом в NaOH или NH₄OH. Деп. ВИНТИ 14.07.16, № 111-B2015.
4. Солодка П. А., Беликов М. Л., Седнева Т. А. Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, легированного кобальтом // X межрегиональной науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.). С. 117–120.
5. Солодка П. А., Беликов М. Л., Седнева Т. А. Изучение адсорбционных свойств фотокаталитически активного диоксида титана, легированного кобальтом // XI межрегиональной науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20–22 апреля 2017 г.). С. 184–191.
6. Пат. 2435733 РФ, МПК C01G 23/053, B82B 1/00, B01J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Т. А. Седнева, Э. П. Локшин, М. Л. Беликов, В. Т. Калинин; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2010130409/05; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12.11, Бюл. № 34.

7. Ichimura Sh., Ebisu H., Nonami T., Kato K. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coated with Apatite // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 2005. Vol. 44. No. 7. P. 5164–5170.
8. Yang Shiyang, Chen Youyuan, Zheng Jianguo, Cui Yingjie. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound // *J. Environ. Sci.* 2007. Vol. 19. No. 1. P. 86–89.
9. Халявка Т. А., Капинус Е. И., Викторова Т. И., Цыба Н. Н. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титанцинкавых композитов // *Теор. и эксп. химия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 223–227.

Сведения об авторах

Солодкая Полина Андреевна,

магистрант, лаборант

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: miragik_poli@mail.ru

Беликов Максим Леонидович,

кандидат технических наук, научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

Solodkaya Polina Andreyevna,

Postgraduate, Laboratory Assistant

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: miragik_poli@mail.ru

Belikov Maksim Leonidovich,

PhD (Engineering), Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.71-76

УДК 621.762.242

Д. В. Сорокин, В. М. Орлов, М. В. Крыжанов

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Аннотация

В данной работе рассматривается кальциетермическое восстановление оксида циркония и влияние на процесс различных параметров. Восстановление проводилось с избытком кальция при заполнении реакционного сосуда аргоном или вакуумировании. Основными исследуемыми параметрами служили фазовый состав, удельная поверхность и температура воспламенения продукта реакции.

Ключевые слова:

оксид циркония, кальциетермия, порошки циркония

D. V. Sorokin, V. M. Orlov, M. V. Kryzhanov

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia

STUDY OF CALCIOTHERMIC REDUCTION OF ZIRCONIUM OXIDE

Abstract

Calciothermic reduction of zirconium oxide and influence on process different conditions are considered. Reduction was carried out with excess of calcium under argon atmosphere or evacuation by vacuum pump. The main studied parameters were the phase composition, the specific surface area and the ignition temperature of the reaction product.

Keywords:

zirconium oxide, calciothermic reduction, zirconium powders.

Введение

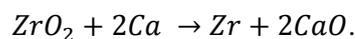
В современном мире цирконий является одним из востребованных металлов из-за его широкого применения в различных отраслях техники. Высокочистый цирконий, главным образом, находит применение в качестве конструкционного материала в ядерной энергетике. Это обусловлено его малым сечением захвата тепловых нейтронов. Цирконий также используется в ряде сплавов, а именно на основе магния, титана, никеля, молибдена, ниобия и других металлов, применяемых для ракет и летательных аппаратов. Из сплавов циркония с ниобием изготавливают обмотки сверхпроводящих магнитов. Порошок этого металла используется для изготовления пиротехнических изделий и боеприпасов для военной промышленности. Из-за чрезвычайно высокой коррозионной стойкости цирконий используется в качестве покрытий рабочих частей химических аппаратов и хирургических инструментов в медицине.

На данный момент существует множество методов получения порошков циркония. Одним из самых распространенных является электролитический способ при использовании электролитов, содержащих K_2ZrF_6 в расплаве $NaCl$ и KCl с графитовыми анодами и стальными катодами (как правило, используется соотношение реагентов 1:4) [1]. Применяется и метод натриетермического восстановления фтороцирконата калия. Восстановление проводят в стальных стаканах, куда загружают послойно K_2ZrF_6 и кусочки натрия. Порошки, полученные данным методом, содержат примерно 98–98,5 % циркония [2]. Еще одним промышленным способом получения порошков циркония является восстановление его оксида гидридом кальция. Восстановление диоксида циркония кальцием или его гидридом проводят в герметичном реакторе, заполненном аргоном, при 1000–1100 °С. Для снижения содержания кислорода берут кальций с избытком 50–100 % и применяют длительные выдержки при восстановлении. Для регулирования зернистости получающегося порошка циркония в шихту можно добавлять хлористый кальций [3]. Недостатком способа являются высокая температура процесса и высокая активность получаемого порошка, что ограничивает его использование в ряде пиротехнических устройств. Используемые в пиротехнике порошки должны содержать определенное количество основного вещества, то есть циркония. Этот параметр определяется содержанием кислорода в порошке.

В данной работе рассматривается возможность изменения характеристик порошка циркония при восстановлении диоксида циркония кальцием.

Экспериментальная часть

Для реакции были выполнены термодинамические расчеты, которые представлены в таблице 1 и 2:



По формулам, приведенным ниже:

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \Delta_f C_{298} \cdot (T - 298),$$

$$\Delta_f S_T^0 = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT,$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta_r S_T^0 \cdot T,$$

где n — количество моль вещества; T_1, T_2 — стандартная температура (25 °С) и температура 850 °С; $\Delta_f C_{298}$ — стандартная теплоемкость при 25 °С; $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартная энтальпия образования; $\Delta_f S_T^0$ — энтропия образования вещества.

Таблица 1

Рассчитанные термодинамические параметры при 850 °С

| Элементы | $\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль [4] | $\Delta_f S(298)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ [4] | $C_p(298)$, Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹ [4] | $\Delta_f H(850)$, кДж/моль | $\Delta_f S(850)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|------------------|---------------------------------------|---|---|---------------------------------|---|
| Ca | 0 | 42 | 26,2800 | 21,6810 | 34,8648 |
| Zr | 0 | 39 | 25,1500 | 20,7488 | 33,3656 |
| ZrO ₂ | -1101 | 51 | 56,0400 | -1054,7670 | 74,3463 |
| CaO | -635 | 40 | 42,8000 | -599,6900 | 56,7813 |

Таблица 2

Рассчитанная энергия Гиббса для реакции кальция и оксида циркония при 850 °С

| $\Delta_r H(850)$, кДж/моль | $\Delta_r S(850)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | $\Delta_r G(850)$, кДж/моль |
|------------------------------|--|------------------------------|
| -167 | 2,8523 | -170,4294 |

Полученное значение энергии Гиббса свидетельствует о том, что данная реакция термодинамически осуществима.

Исходные материалы и методика

В качестве исходных материалов использовали:

- литые гранулы кальция (ТУ 083.5.290-92);
- оксид циркония (ТУ 6-09-2486-77).

Восстановление проводили в реторте-реакторе из нержавеющей стали внутренним диаметром 100 мм с рубашкой водяного охлаждения вакуумного уплотнения и крышкой, имеющей патрубки для ввода термопары и вакуумирования. Схема установки приведена на рисунке 1.

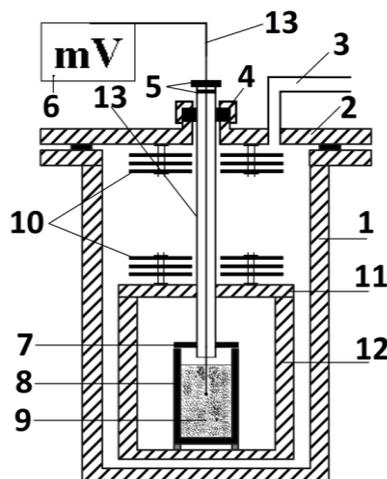


Рис. 1. Схема реактора для восстановления:

1 — реторта; 2 — крышка реторты; 3 — патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном; 4 — вакуумное уплотнение; 5 — вакуумное уплотнение; 6 — система регистрации температуры; 7 — крышка реакционного стакана; 8 — реакционный стакан; 9 — шихта; 10 — тепловые экраны; 11 — крышка защитного стакана; 12 — защитный стакан; 13 — термопара с чехлом

Исходные материалы смешивали в определенной пропорции (25 %-й избыток кальция) и загружали полученную смесь (9) в реакционном контейнере (8), который в свою очередь размещали в защитном стакане (12). Особенностью данной установки является: наличие тепловых экранов (10) для снижения теплопотерь, открытый конец термопары, который помещается непосредственно в реакционную смесь, для снижения тепловой инерции и более точного определения температуры, вакуумное уплотнение (4 и 5). Реторту-реактор (1) устанавливали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2,5 кВт и нагревали до требуемой температуры.

Процесс вели в атмосфере аргона 110 кПа или в вакууме 10 Па. Вакуум в реторте контролировали при помощи вакуумметра ВИТ-2 с датчиком ПМТ-2. Давление аргона контролировали при помощи образцового вакуумметра по ГОСТ 6521-60 с ценой деления шкалы 0,5 кПа.

После выдержки и охлаждения реактора до комнатной температуры, производили пассивацию полученного порошка дозированным введением воздуха до атмосферного давления. Продукт восстановления извлекали из реакционного контейнера, измельчали и дважды обрабатывали 15 %-й азотной кислотой (в течение 30 мин и 1 ч соответственно) с последующей промывкой в дистиллированной воде до нейтральной реакции. Сушка полученного продукта осуществлялась на воздухе при 50 °С.

Фазовый состав продуктов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_α излучение) с использованием базы данных PDF-2. Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статистическим методом БЭТ. Температуру воспламенения определяли по ТУ 48-4-376-76 для порошков циркония.

Результаты и выводы

Одними из главных задач в ходе проводимых экспериментов были снижение температуры протекания процесса и, как следствие, увеличение поверхности получаемого порошка. С этой целью исследования влияния на эти параметры были применены следующие меры: вакуумирование и смачивание реакционной массы хлоридом кальция. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты, полученные в ходе экспериментов

| № | T, °C | Выдержка, ч | Условия | Фазовый состав | S, м ² /г | C _{Zr} , % | T _b , °C |
|-----------------|---------|-------------|----------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------|
| Избыток Ca 25 % | | | | | | | |
| 1 | 975 | – | Аргон | Zr, ZrO (ZrN) | 0,64 | 98,9 | 290 |
| 2 | 850 | 0,25 | Аргон | Zr, ZrO ₂ (бадделеит), CaZrO ₃ | 7,8 | 87,6 | 230 |
| 3 | 850 | 0,25 | Аргон | Zr, ZrO ₂ (бадделеит), CaZrO ₃ | 5,5 | 91,6 | 245 |
| 4 | 850 | 1,5 | Аргон | Zr, ZrN | 5,3 | 92,9 | 235 |
| 5 | 805–920 | 1,0 | Вакуум + CaCl ₂ | Zr + не опознанная фаза | 2,4 | 96,9 | 292 |
| 6 | 730–850 | 2,5 | Вакуум | Zr, CaZrO ₃ + не опознанная фаза | 8,0 | 89,6 | 224 |
| 7 | 800 | 1,0 | Вакуум | Zr, ZrO ₂ (бадделеит), CaZrO ₃ | 12 | 86,4 | 223 |
| 8 | 750 | 2,0 | Вакуум | Zr, ZrO ₂ (бадделеит), CaZrO ₃ | 17 | 84,1 | 219 |

Результаты показывают, что для иницирования реакции в простой смеси реагентов необходим нагрев до температуры 850 °C. Стоит отметить, что при малом времени выдержки реакция протекает недостаточно полно. Выдержка около полутора часов является оптимальным вариантом более полного ведения процесса.

Смачивание реакционной массы хлоридом кальция (опыт 5) несколько снижает температуру процесса и повышает поверхность получаемого порошка.

Вакуумирование снижает температуру начала реакции, но между тем процесс идет неполно вследствие испарения кальция. Решением этой проблемы может быть двустадийное проведение реакции. Первая стадия заключается в вакуумировании системы и нагревании до требуемой температуры с выдержкой до получаса. На второй стадии вводится аргон и процесс ведут до завершения.

Литература

1. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Линдт К. А., Мухачев А. П., Пипипенко Н. Н. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения. Харьков: НН ХФТИ, 1998. 89 с.
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов: учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Касимцев А. В., Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 248 с.
4. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник / под ред. Р. А. Лидина. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

Сведения об авторах

Сорокин Дмитрий Владимирович,

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: e-mail: sorokin180896@gmail.com

Орлов Вениамин Моисеевич,

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

Крыжанов Михаил Валентинович,

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

Sorokin Dmitriy Vladimirovich,

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: sorokin180896@gmail.com

Orlov Veniamin Moiseyevich,

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia

Kryzhanov Mikhail Valentinovich,

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.76-79

УДК 661.846.92

А. А. Талалайкин

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ
С СОДЕРЖАНИЕМ 90 МАСС.% ZnO**

Аннотация

Проведены исследования по синтезу керамических порошков методом сжигания и образцов керамики в системе $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Al_2O_3-Co_3O_4$. Экспериментально найдено оптимальное соотношения оксидных добавок: $Bi_2O_3:Sb_2O_3:Al_2O_3:Co_3O_4 = 0,36:0,25:1,4:1,4$. Исследованы свойства образцов керамики с содержанием ZnO 87,5–92,5 масс.% и оптимальным соотношением оксидных добавок. Наилучшими свойствами обладает образец с содержанием ZnO 90 масс.%: $U_b = 3,5$ кВ/мм, $\alpha = 81$, $I_{гТ} = 0,3$ мкА/см².

Ключевые слова:

варисторные порошки, микроволновое сжигание, ZnO-керамика, варисторные свойства.

A. A. Talalaikin

*Apatity Branch of Murmansk State Technical University
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia*

**OBTAINING AND RESEARCH OF PROPERTIES OF VARISTOR CERAMICS
CONTAINING 90 WT.% ZnO**

Abstract

Studies on the synthesis of ceramic powders by burning method and ceramic samples in the $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Al_2O_3-Co_3O_4$ system were carried out. The optimum ratio of oxide additives was experimentally found: $Bi_2O_3:Sb_2O_3:Al_2O_3:Co_3O_4 = 0,36:0,25:1,4:1,4$. The properties of ceramic samples with ZnO content of 87,5–92,5 wt.% and the optimal ratio of oxide additives have been investigated. The best sample has a content of 90 wt.% ZnO: $U_b = 3,5$ kV/mm, $\alpha = 81$, $I_{гТ} = 0,3$ mA/cm².

Keywords:

varistor powders, microwave combustion, ZnO ceramics, varistor properties.

Варисторы (нелинейные резисторы) обладают способностью рассеивать энергию пиковых всплесков электронапряжения и используются в полупроводниковой электронике для защиты приборов от коммутационных и грозовых перенапряжений. Варистор под рабочим напряжением имеет высокое сопротивление, и через него протекает ток утечки $I_{ут}$ порядка десятых долей миллиампера. При превышении определенной величины напряжения, называемой напряжением пробоя U_b , варистор резко снижает сопротивление и шунтирует прибор. При этом через варистор кратковременно протекает импульс тока, который может достигать десятков тысяч ампер, а на вольт-амперной характеристике варистора происходит перегиб, степень которого характеризуется коэффициентом нелинейности α и определяется равенством $I = KV^\alpha$.

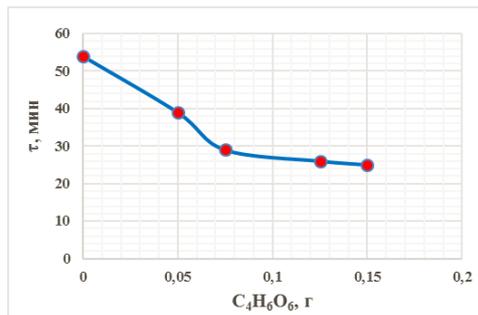
Выпускаемые в промышленном масштабе варисторы имеют напряжение пробоя $U_b = 0,2-0,5 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$ [1]. Для высоковольтных линий электропередач, а также для защиты миниатюрных электронных устройств необходимы варисторы с напряжением пробоя $\geq 3 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$. При этом плотность тока утечки должна быть как можно ниже ($< 1 \text{ мкА}/\text{см}^2$) [2].

Варисторы производят из керамики на основе ZnO с добавками оксидов легирующих элементов: Bi, Co, Si, Sb, Mn, Al, Cr, Ni. Процесс получения варисторной керамики состоит из синтеза керамического порошка, прессования его в диски и спекание их при $900-1200^\circ\text{C}$. Важнейшими факторами получения высококачественной варисторной керамики является гомогенность и дисперсность керамического порошка, температура и продолжительность спекания. Производство высоковольтной керамики возможно только при использовании наноразмерного керамического порошка [3].

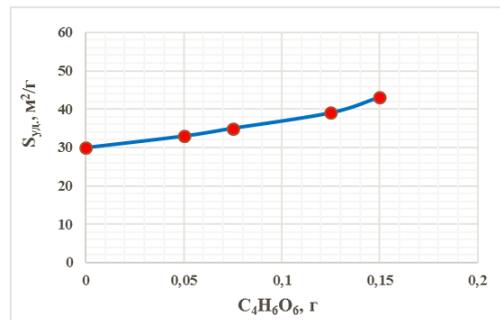
В настоящее время возрастающее внимание уделяется синтезу наноразмерных варисторных порошков методом сжигания [4, 5]. При этом образование оксидов является результатом самораспространяющейся экзотермической восстановительно-окислительной реакции между нитратами цинка и легирующих элементов (окислители) и топливом (восстановитель).

Нами проведены исследования по получению методом сжигания варисторной керамики в системе ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Al₂O₃-Co₃O₄ с содержанием ZnO 90 мас.% (К-90) с массовым соотношением оксидных добавок Bi₂O₃:Sb₂O₃:Al₂O₃:Co₃O₄ = 1,0:0,7:1,2:0,72. Для достижения гомогенного распределения компонентов в порошке исходные компоненты в стехиометрических количествах в виде гидратированных нитратов соответствующих металлов, раствора Sb₂O₃ в винной кислоте и сахар растворяли в воде при 60°C с использованием магнитной мешалки с образованием прозрачного концентрированного раствора. Полученный раствор в стеклянном стакане помещали в предварительно нагретую до 500°C муфельную печь и после 10 мин выдержки извлекали для охлаждения на воздухе. Продукт сжигания измельчали в агатовой ступке и прокаливали при 700°C в течение 1 ч. Количество исходных веществ вычисляли из расчета получения 5 г керамического порошка, объем воды для растворения составлял 5 мл, расход сахара — 2 г.

Установлено, что полное растворение достигается за 54 мин. С целью сокращения времени растворения в исходную смесь добавляли винную кислоту в твердофазном виде в количестве 0,05–0,15 г. Из рисунка следует, что добавка винной кислоты способствует уменьшению времени полного растворения τ и увеличению удельной поверхности $S_{уд}$ керамического порошка. Оптимальная добавка равна 0,125 г, при этом τ составляет 26 мин и $S_{уд} = 39 \text{ м}^2/\text{г}$. Вычисленный средний размер кристаллитов керамического порошка равен 27 нм.



a



б

Рис. Зависимость времени полного растворения (*a*) и удельной поверхности керамического порошка (*б*) от добавки винной кислоты

Из керамического порошка, синтезированного с оптимальной добавкой винной кислоты, получена керамика К-90 (см. табл.) с заданным соотношением оксидных добавок путем прессования 1 г порошка в таблетку диаметром 20 мм с последующим спеканием ее при 975 °С в течение 5 ч. Видно, что эта керамика имеет относительно низкий коэффициент нелинейности и повышенную плотность тока утечки.

Таблица

Зависимость свойств варисторной керамики от содержания ZnO и соотношения оксидных добавок

| № п/п | Вид керамики | Соотношение добавок | | | | Свойства | | | |
|-------|--------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|----------|--------------------------------|----------|
| | | Bi_2O_3 | Sb_2O_3 | Al_2O_3 | Co_3O_4 | U_b , кВ/мм | α | $I_{ут}$, мкА/см ² | h , мм |
| 1 | К-90 | 1 | 0,7 | 1,2 | 0,72 | 4,1 | 37 | 4,5 | 1,0 |
| 2 | К-90-1 | 0,36 | 0,25 | 1,40 | 1,4 | 3,5 | 81 | 0,3 | 0,99 |
| 3 | К-92,5 | – | – | – | – | 3,3 | 32 | 3,0 | 0,97 |
| 4 | К-87,5 | – | – | – | – | 4,8 | 58 | 0,6 | 1,05 |

Для определения оптимального соотношения оксидных добавок, способствующего повышению коэффициента нелинейности и понижению плотности тока утечки, были проведены исследования по влиянию каждой оксидной добавки на варисторные свойства керамики К-90. Для этого коэффициент пропорциональности одной оксидной добавки наполовину уменьшали или увеличивали.

Было установлено, что:

- повышению U_b способствует увеличение содержания оксидов алюминия и кобальта или уменьшение содержания оксидов висмута и сурьмы;
- повышению α способствует увеличение содержания оксида алюминия или уменьшение содержания оксидов висмута, сурьмы и кобальта;
- уменьшению $I_{ут}$ способствует увеличение содержания оксидов алюминия и кобальта или уменьшение содержания оксидов висмута и сурьмы.

С учетом полученных данных проведены исследования по получению образцов керамики К-90 с уменьшением содержания оксидов висмута и сурьмы и повышением содержания оксидов алюминия и кобальта. В результате, было найдено оптимальное соотношения оксидных добавок: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4 = 0,36:0,25:1,4:1,4$. Полученная с этим соотношением керамика К-90-1 имеет высокое значение $\alpha = 81$, низкую плотность $I_{\text{ут}} = 0,3 \text{ мкА/см}^2$ и хорошую величину $U_b = 3,5 \text{ кВ/мм}$ (см. табл., № 2).

В опытах № 3 и № 4 исследовано влияние изменения содержания ZnO на варисторные свойства керамики при сохранении оптимального соотношения оксидных добавок. Видно, что повышение содержание ZnO на 2,5 масс.% вызывает резкое увеличение плотности тока утечки до 3 мкА/см^2 и снижение коэффициента нелинейности до 32, немного увеличивается плотность керамики. С уменьшением содержание ZnO на 2,5 масс.% существенно увеличивается напряжение пробоя до 4,8 кВ/мм, снижаются коэффициент нелинейности и плотность керамики, в 2 раза увеличивается плотность тока утечки.

Выводы

1. Проведены исследования по синтезу керамических порошков методом сжигания и образцов керамики в системе $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$.

2. Установлено, что добавка в смесь исходных компонентов винной кислоты способствует уменьшению времени полного растворения и увеличению удельной поверхности керамического порошка. Оптимальная добавка равна 0,125 г винной кислоты при синтезе 5 г керамического порошка. Средний размер кристаллитов синтезированного порошка составляет 27 нм.

3. Экспериментально найдено оптимальное соотношения оксидных добавок: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4 = 0,36:0,25:1,4:1,4$.

4. Исследованы свойства образцов керамики с содержанием ZnO 87,5–92,5 масс.% и оптимальным соотношением оксидных добавок. Наилучшими свойствами обладает образец с содержанием ZnO 90 масс.%; $U_b = 3,5 \text{ кВ/мм}$, $\alpha = 81$, $I_{\text{ут}} = 0,3 \text{ мкА/см}^2$.

Литература

1. Pillai P. C., Kelly J. // Mater. Sci. Technol. 2004. Vol. 20. P. 964–968.
2. Pillai P. C., Kelly J. M., McCormack D. E., Ramesh R. J. // Mater Chem. 2008. Vol. 18. P. 3926–3932.
3. Cheng Lihong, Li Guorong, Zheng Liaoying et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. No. 9. P. 2522–2525.
4. Hembram K., Sivaprahasam D., Rao T. N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 1905–1913.
5. Ianos R., Laz I., Pacurariua C., Sfirloag Paula. // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 129. P. 881–886.

Сведения об авторе

Талалайкин Александр Андреевич,

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: smurf1996@yandex.ru

Talalaykin Aleksandr Andreyevich,

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia, e-mail: smurf1996@yandex.ru

С. И. Шошина¹, С. В. Дрогобужская²

¹ *Мурманский государственный технический университет*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия*

ВОЛОКНА ФИБАН ДЛЯ ПРЕДКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Аннотация

Изучены сорбционные свойства полиакрилонитрильных волокон ФИБАН марок АК-22, АК-22-1, А-5 и А-5 (N) по отношению к ионам токсичных металлов. Рассчитаны коэффициенты распределения в системах ФИБАН-водный раствор. Определены условия групповой сорбции. Волокна АК-22-1 и ФИБАН А-5(N) предложены для группового извлечения ионов металлов при pH 6–7. ФИБАН А-5 рекомендуется использовать для очистки водных растворов, в том числе природных вод, от токсичных металлов.

Ключевые слова:

ФИБАН, токсичные металлы, сорбция, предконцентрирование, природные воды.

S. I. Shoshina¹, S. V. Drogobuzhskaya²

¹ *Murmansk State Technical University*

² *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “KSC of the RAS”, Apatity, Russia*

FIBER FIBAN FOR PRECONCENTRATION AND PURIFICATION OF NATURAL WATERS

Abstract

Sorption properties of polyacrylonitrile fibers FIBAN AK-22, AK-22-1, A-5 and A-5 (N) with respect to ions of toxic metals were studied. The distribution coefficients in the systems of FIBAN-aqueous solution are calculated. The conditions of group sorption are determined. Fiber AK-22-1 and fiber a-5(N) are proposed for group extraction of metal ions at pH 6–7. FIBAN A-5 is recommended to be used for purification of aqueous solutions, including natural waters, from toxic metals.

Keywords:

FIBAN, toxic metals, sorption, preconcentration, natural water.

Введение

Вода является очень важным объектом и используется во многих сферах человеческой деятельности. Сведения о химическом составе природных вод важны для оценки возможности их дальнейшего использования. Их химический состав приходится учитывать при применении для водопользования и водоснабжения. Анализ вод — сложная задача, так как речь идет об определении большого числа неорганических и органических микропримесей в присутствии мешающих фоновых элементов. Для надежного определения микрокомпонентов прибегают к предварительному концентрированию (чаще всего сорбционному) и созданию комбинированных методик анализа. В настоящее время производится широкий ассортимент сорбентов, основу которых составляют полимерные материалы с катионообменными, анионообменными и комплексообразующими свойствами, которые позволяют успешно решать природоохранные задачи. Именно простота

и высокая эффективность группового или селективного извлечения ионов из растворов, реализуемая в разных вариантах (от лабораторных колонок и тонких слоев до многотонных промышленных фильтров), явились причиной того, что сорбционные методы заняли прочные позиции в науке и технике. Выбор сорбента во многом определяется природой анализируемого объекта. Кроме того, необходимо учитывать факторы, влияющие на эффективность использования сорбентов в конкретных условиях: рН раствора, время контакта фаз или скорость пропускания раствора, концентрацию матричных элементов. Среди них отдельное место занимают хелатообразующие сорбенты, отличающиеся высокой избирательностью и прочностью связывания близких по свойствам элементов. Широкое распространение получили хелатообразующие волокнистые сорбенты с полиакрилонитрильной матрицей. Их применение позволяет повысить эффективность сорбционного выделения и повысить чувствительность определения. Волокна универсальны, обладают хорошей селективностью, высокой скоростью сорбции, химической прочностью, позволяют исключить мешающее влияние матричного состава пробы.

В данной работе рассматривается возможность применения волокон ФИБАН различных марок для предварительного концентрирования и очистки природной воды от токсичных металлов в целях дальнейшего использования.

Изучение сорбционных свойств полиакрилонитрильных волокон ФИБАН по отношению к ионам токсичных металлов состояло из расчета коэффициентов межфазного распределения в системах ФИБАН-водный раствор, выбор условий групповой сорбции, выбор условий количественной десорбции, определения органических веществ в природной воде (до и после контакта с волокном). Конечная цель исследования — применение волокон ФИБАН для очистки природных вод.

Материалы и методика исследований

В работе использовали полиакрилонитрильные (ПАН) волокна ФИБАН различных марок: АК-22-1, АК-22, А-5, А-5(N) в ОН-форме. Волокна синтезированы в Институте физико-органической химии Национальной Академии Наук Беларуси. Сорбенты получены путем полимераналогичных превращений (аминирования) полиакрилонитрильного волокна нитрон. Основные свойства волокон представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства полиакрилонитрильных сорбентов ФИБАН

| Марка волокна | ФИБАН АК-22 | ФИБАН АК-22-1 | ФИБАН А-5 | ФИБАН А-5(N) |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| Функциональные группы | =NH, -NH ₂ -COOH | =NH, -NH ₂ -COOH | ≡N, =NH, -COOH | ≡N, =NH -COOH |
| Тип | Полифункциональный | | | |
| СОЕ | мг-экв/г* | | | |
| по аминам, | 4,33 | 4,00 | 3,46 | 3,48 |
| по -COOH | 0,96 | 0,50 | 0,50 | 0,96 |
| Рабочий интервал рН | 1–8 | 1–8 | 1–8 | 1–8 |
| Максимальная рабочая температура, °С | 80 | 80 | 80 | 80 |

* По данным производителя.

В работе использовали модельный раствор, содержащий ионы металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} с концентрацией 10 мг/л и Cr^{3+} 6 мг/л и природные воды. Навески волокнистого сорбента массой 0,1–0,2 г помещали в конические колбы вместимостью 50 мл, добавляли 15 мл дистиллированной воды и встряхивали в течение 15 мин. Раствор отделяли от волокна, определяли pH равновесного раствора. Если pH раствора соответствовал 8,0–8,5 при использовании щелочной формы сорбента, его применяли в дальнейшей работе. В стаканы вместимостью 50 мл добавляли 10 мл дистиллированной воды и 5 мл раствора, содержащего сумму определяемых металлов, регулировали кислотность с точностью до $\pm 0,1$, варьируя pH в интервале от 1 до 9. В раствор вводили по 1 мл буферных растворов с соответствующим значением pH и 0,5 мл использовали для смачивания навески волокна. Эксперимент проводили в статических условиях. Для этого приготовленный раствор и сорбент помещали в конические колбы и встряхивали 1 ч на перемешивающем устройстве до установления равновесия. Контролировали pH раствора после установления равновесия. Все процессы вели при комнатной температуре. Десорбцию 15 мл смеси кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) выполняли в конических колбах вместимостью 50 мл, перемешивая раствор с волокном в течение 30 мин. При работе с природными водами использовали динамический вариант сорбции: пробу объемом 1–3 л помещали в сорбционную систему, состоящую из емкости для образцов и хроматографической колонки, наполненной волокном массой 0,2–0,5 г. Воду пропускали со скоростью 5–10 мл/мин, десорбцию выполняли при скорости 2 мл/мин.

Измерения массовой концентрации ионов металлов проводили методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах ELAN 9000 DRC-e (Perkin-Elmer, США) и ICPE-9000 (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

На основании полученных данных рассчитывали степени извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (K_d) ионов металлов из водных растворов и получали их зависимости от pH исходного и равновесного растворов.

Извлечение считали количественным, если коэффициент распределения для данного элемента превышал 1000 мл/г. На основании зависимостей $R = f(\text{pH})$ и $K_d = f(\text{pH})$ для систем водный раствор-волокно определены диапазоны pH, в которых извлечение происходит наиболее полно. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон pH водного раствора
при максимальных величинах коэффициентов распределения ($K_d > 1000$ мл/г)

| Me^{n+} | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Co^{2+} | Fe^{3+} | Al^{3+} | Mn^{2+} | Cd^{2+} | Zn^{2+} | Pb^{2+} | Cr^{3+} |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ФИБАН АК-22 | | | | | | | | | | |
| pH | 3–5 | 6 | 6–7 | 4–6 | 4–5 | – | – | – | 4 | 4–5 |
| ФИБАН АК-22-1 | | | | | | | | | | |
| pH | 3–9 | 6–7 | 6–7 | 5–8 | 5–8 | 7 | 6–7 | 7 | 5–8 | 5–9 |
| ФИБАН А-5 | | | | | | | | | | |
| pH | 3–10 | 5–8 | 6 | 3–10 | 3–10 | – | 5–7 | 5–8 | 4–10 | 3–10 |
| ФИБАН А-5(N) | | | | | | | | | | |
| pH | 4–7 | 6–7 | 6–7 | 4–6 | 4–7,5 | 6 | 6–7 | 6–7 | 4–6 | 4–6 |

По данным таблицы 2 можно сделать выводы о возможности применения волокон ФИБАН для группового предварительного концентрирования и очистки водных растворов. Количественное извлечение элементов на ФИБАН АК-22 возможно для семи ионов металлов. ФИБАН АК-22-1 обеспечивает полное извлечение десяти ионов металлов при pH 6–7, что делает его приемлемым для применения в комбинированных методах анализа с целью предварительного концентрирования. ФИБАН А-5 рекомендуется использовать как для группового концентрирования, так и для очистки водных растворов, в том числе природных вод, от ионов металлов, так как диапазон максимального извлечения лежит в области pH 7–8. Волокно ФИБАН А-5(N) позволяет проводить групповое извлечение ионов десяти металлов при pH ~ 6. Анализ зависимостей коэффициентов межфазного распределения позволил сделать выводы о возможности извлечения металлов из фазы сорбента. Учитывая, что для хелатообразующих сорбентов характерна замедленная десорбция, в качестве десорбирующих растворов были опробованы кислоты HCl и HNO₃ и их смеси. Степень десорбции металлов из фазы сорбента показана в таблице 3.

Таблица 3

Степени десорбции в зависимости от используемого реагента

| Me ⁿ⁺ | | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Fe ³⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Cd ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Cr ³⁺ |
|------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ФИБАН АК-22 | 1 | 99,9 | 99,9 | 99 | 88 | 99 | 99 | 96 | 99,9 | 57 | 30 |
| ФИБАН АК-22-1 | 1 | 96 | 76 | 38 | 80 | 50 | 43 | 90 | 87 | 99,9 | 45 |
| | 2 | 99,9 | 78 | 45 | 99,9 | 50 | 45 | 93 | 99,9 | 99,9 | 50 |
| ФИБАН А-5 | 1 | 97 | 99,9 | 83 | 65 | 99,9 | 99,9 | 90 | 99,9 | 79 | 54 |
| ФИБАН А-5(N) | 3 | 58 | 47 | 24 | 85 | 85 | 55 | 54 | 80 | 45 | 23 |

Примечание. 1 — 2 моль/л HNO₃; 2 — 1 моль/л HCl + 1 моль/л HNO₃; 3 — 1 моль/л HCl + 2 моль/л HNO₃.

Согласно приведенным данным для ряда элементов не удастся достичь полноты десорбции (что может быть вызвано частичным восстановлением в фазе сорбента [1]), следовательно, поиск реагентов в данном направлении будет продолжен.

Методика группового извлечения токсичных металлов была опробована на примере природной (колодезной) воды сложного состава с использованием волокна АК-22-1 (табл. 4). Превышение предельно-допустимых концентраций наблюдается для ряда элементов (выделены жирным курсивом), показатель цветности не соответствует норме. Основная масса железа в воде присутствует в восстановленном состоянии (Fe^{II}). С таким составом данный источник не может быть использован ни в качестве питьевого, ни в качестве хозяйственно-бытового, и является некондиционным.

Средние степени извлечения ($n = 4$) ионов металлов из колодезной воды представлены в таблице 5. По полученным данным видно, что полного извлечения элементов добиться не удалось. Неполнота извлечения железа и марганца объясняется их высоким содержанием, формой существования в природной воде и недостаточным соотношением твердой и жидкой фаз (дополнительные реагенты для изменения вещественного состава железа не применялись). В итоге, рекомендуется соотношение Т:Ж = 1:1000 изменить в сторону увеличения массы твердой фазы.

Таблица 4

Элементный состав некондиционной природной воды

| Элемент | Массовая концентрация | | | | | | | |
|---------|-----------------------|--------------|--------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | Cu | Ni | Co | Fe | Al | Mn | Cd | Zn |
| Мг/л | 0,084 | 0,103 | 0,011 | 12,5 | 0,32 | 1,50 | 0,003 | 1,45 |
| ПДК* | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,001 | 1,0 |
| Элемент | Ca | Mg | Si | Ti | Pb | Sr | Cs | K |
| Мг/л | 41,3 | 10,2 | 8,2 | 0,021 | 0,068 | 0,23 | 0,0002 | 2,49 |
| ПДК | – | – | 30,0** | 0,1 | 0,03 | 7,0 | – | – |

* Нормативы качества воды для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

** Силикат натрия, калия (по SiO_3^{2-}).

Таблица 5

Средние степени извлечения элементов из природной воды

| Элемент | Cu | Ni | Co | Fe | Al | Mn | Cd | Zn |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| R, % | 87,7 | 72,8 | 62,7 | 31,6 | 92,6 | 9,4 | 77,8 | 93,9 |
| Элемент | Ca | Mg | Si | Ti | Pb | Sr | Cs | K |
| R, % | 4,1 | 31,5 | 13,6 | 34,9 | 99,8 | 11,5 | 99,9 | 9,7 |

Примечание. $V_{\text{РА-РА}} = 100$ мл, $m = 0,1$ г.

В то же время степени извлечения макрокомпонентов — калия, магния, кремния и кальция также невысоки, что позволяет рекомендовать данный сорбент непосредственно для очистки загрязненных природных вод с целью дальнейшего использования в бытовых целях.

Для десорбции металлов использовали смесь кислот (2 моль/л HNO_3 + 1 моль/л HCl), результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6

Степень десорбции металлов из фазы сорбента

| Me^{n+} | Cu | Ni | Co | Fe | Al | Mn | Cd | Zn |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ФИБАН АК-22-1 | 99,9 | 26,6 | 99,9 | 97,6 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |
| Me^{n+} | Ca | Mg | Si | Ti | Pb | Sr | Cs | K |
| ФИБАН АК-22-1 | 99,9 | 26,6 | 99,9 | 44,8 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 82,7 |

Примечание. 2 моль/л HNO_3 + 1 моль/л HCl .

Учитывая, что вода предназначена для хозяйственно-бытового использования, помимо токсичных металлов, была сделана попытка оценить присутствующие в воде органические вещества после проведения очистки. Измерения проводили на газовом хромато-масс-спектрометре. Установлено, что в результате очистки в воду не происходит поступление каких-либо органических веществ из фазы сорбента и очищенную воду можно использовать для бытовых целей.

Выводы

Волокна ФИБАН можно применять для извлечения металлов из водных растворов, степени извлечения токсичных металлов достигают для ряда элементов 80–99 %. ФИБАН АК-22-1 и ФИБАН А-5(N) обеспечивают полное извлечение десяти ионов металлов при pH 6–7, что делает его приемлемым для применения в комбинированных методах анализа с целью предварительного концентрирования. ФИБАН А-5 рекомендуется использовать для очистки водных растворов от ионов токсичных металлов, например, природных или сточных вод. ФИБАН АК-22-1 предложено использовать для очистки вод хозяйственно-бытового пользования.

Литература

1. Дрогобужская С. В. Сорбционные свойства N и S, N-содержащих волокнистых сорбентов и их применение для концентрирования металлов при анализе природных и сточных вод: дисс. ... канд. хим. наук. СПб., 1998. 162 с.

Сведения об авторах

Шошина Светлана Игоревна,

бакалавр, IV курс

Мурманский государственный технический университет, e-mail: mailnecesse@gmail.com

Дрогобужская Светлана Витальевна,

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

Shoshina Svetlana Igorevna,

4th Year Bachelor

Murmansk State Technical University, e-mail: mailnecesse@gmail.com

Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna,

PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw

Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia,

e-mail: Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.85-89

УДК: 535.36:548

А. М. Шувалова¹, А. А. Яничев², А. А. Габаин²

¹ Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. В. И. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

Аннотация

По параметрам рэлеевского фотоиндуцированного рассеянного света при длинах волн возбуждающего излучения 476,5, 488, 514,5 и 532 нм были определены значения напряженности фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых монокристаллах ниобата лития стехиометрического ($R = \text{Li/Nb} = 1$) и конгруэнтного ($R = 0,946$) состава, а также конгруэнтного состава, легированных катионами Er^{3+} , V^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} . Показано, что при длине волны возбуждающего излучения 514,5 нм достигается максимальное значение фотовольтаического поля. При этом наименьшим значением фотовольтаического поля (при 476,5 и 488 нм) характеризуется кристалл стехиометрического состава. При увеличении длины волны возбуждающего излучения (514,5 и 532 нм) наименьшим значением фотовольтаического поля обладает кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [0,018 мас.%].

Ключевые слова:

монокристалл ниобата лития, фоторефрактивный эффект, фотовольтаическое поле, диффузионное поле.

A. M. Shuvalova¹, A. A. Yanichev², A. A. Gabain²

¹ *Apatity Branch of Murmansk State Technical University*

² *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia*

PHOTOELECTRIC FIELDS IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION

Abstract

The values of the photovoltaic and diffusion fields intensities in nominally pure lithium niobate single crystals of stoichiometric ($R = \text{Li/Nb} = 1$) and congruent ($R = 0,946$) compositions and congruent composition doped with Er^{3+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} cations were determined by the parameters of scattered light at wavelengths 476,5, 488, 514,5 and 532 nm. It is shown that at a wavelength of the exciting radiation 514,5 nm the maximum value of the photovoltaic field is reached. At the same time, stoichiometric crystal is characterized by the lowest value of the photovoltaic field (at 476,5 and 488 nm). With an increase in the wavelength of the exciting radiation (514,5 and 532 nm) crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ [0,018 wt. %] is possessed by the lowest ones.

Keywords:

lithium niobate single crystal, photorefraction, photovoltaic field, diffusion field.

Введение

Контроль свойств монокристаллов ниобата лития (НЛ) путем легирования продолжает оставаться одним из перспективных способов получения новых материалов, обладающих более высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами и повышенной стойкостью к фоторефракции.

Ниобат лития является одним из современных и востребованных материалов для создания кристаллов с уникальными электрическими, оптическими и акустическими свойствами. Монокристаллы ниобата лития широко используются на рынке телекоммуникаций, в оптических модуляторах, как нелинейные оптические кристаллы для удвоения частоты лазерного излучения, в нелинейной оптике, устройствах модуляции добротности Q оптического резонатора лазеров, акустооптических устройствах, для изготовления оптических волноводов и т. д. [1–3].

При взаимодействии с лазерным излучением в кристалле возникает пространственное разделение заряда, что является причиной возникновения внутреннего электрического поля, а также локальных изменений показателя преломления Δn . Последние два фактора приводят к проявлению фоторефрактивного эффекта (ФЭ), который в свою очередь является непосредственной причиной фоторефрактивного (фотоиндуцированного) рассеяния света (ФРРС, ФИРС). По параметрам индикатрисы этого рассеяния можно экспериментально оценить фотоэлектрические поля в кристалле, что необходимо для количественной характеристики фоторефрактивного эффекта. В дальнейшем результаты подобных исследований используются для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами [4].

Ниобат лития представляет собой фазу переменного состава, что дает возможность варьировать стехиометрию кристалла и легировать его различными компонентами, а, следовательно, управлять свойствами. Так, например, легирование НЛ катионами «фоторефрактивных» примесей (Zn , B , Gd , Y , Mg и др.) приводит к уменьшению величины фоторефрактивного эффекта. В свою очередь, легирование катионами «фоторефрактивных» примесей (Cu , Fe и др.) позволяет повысить фоторефрактивный отклик кристалла, что, например, необходимо при использовании НЛ для голографической записи информации.

В данной работе по параметрам рассеянного излучения при длинах волн возбуждающего излучения 476,5, 488, 514,5 и 532 нм были определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в номинально чистых монокристаллах ниобата лития стехиометрического ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$) и конгруэнтного ($R = 0,946$) состава, а также конгруэнтного состава, легированных катионами Er^{3+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} .

Методика эксперимента

Конгруэнтный кристалл и легированные конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» по единой методике [5]. Стехиометрический кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ выращивался из расплава с 58,6 мол.% Li_2O . Использовалась оригинальная гранулированная шихта ниобата лития с высокой насыпной плотностью, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные номинально чистые монокристаллы ниобата лития. Легирующая примесь вводилась в шихту в виде MeO [легирующий металл] квалификации ОсЧ. Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла LiNbO_3 , но существенно изменяет свойства расплава, изменяя тем самым структурные и физические характеристики кристалла [5]. Использовалось гомогенное легирование бором прекурсора Nb_2O_5 . Подробно методика роста кристаллов и приготовление шихты описаны в работе [5]. Особое внимание было уделено контролю концентрации следовых количеств примесных многозарядных катионов (Fe , Rh , Cu , и др.), так как их присутствие, наряду с собственными дефектами с локализованными на них электронами, определяют величину ФЭ. Содержание указанных примесей не превышало $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ вес.% [5].

Образцы для исследований имели форму параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям X , Y , Z , а грани тщательно полировались. Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла P_s .

Регистрация ФИРС осуществлялась с помощью установки, принципиальная схема которой изображена на рисунке. Излучение лазера Spectra Physics 2018-RM (1) попадает на кристалл (3), который находится в светонепроницаемой камере (2), и рассеивается на нём. Рассеянное излучение регистрируется фотодиодом (4), сигнал с которого поступает на мультиметр (5).

Кристалл устанавливался так, чтобы направление главной оптической оси совпадало с направлением поляризации (вектор E) лазерного излучения. При таком взаимном расположении оси Z и вектора E сечение рассеянного излучения представляло собой «перевернутую восьмерку». Фотодиод располагался так, что имелась возможность изменять его положение в плоскости падения для измерения угла раскрытия индикатрисы и интенсивности рассеянного излучения при разных углах. Нулевое значение угла определяло направление луча накачки. Отрицательный и положительный углы соответствовали отрицательному и положительному направлениям полярной оси, соответственно.

Сначала фотодиод устанавливался в центральной области картины рассеяния, далее его положение изменяли с шагом в 3° в положительном и отрицательном направлениях и фиксировали показания мультиметра, установленного в режим амперметра. При каждом измерении ожидали стабилизации показания прибора, когда процессы перекачки энергии сводились к минимуму.

Расчет величин фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0.

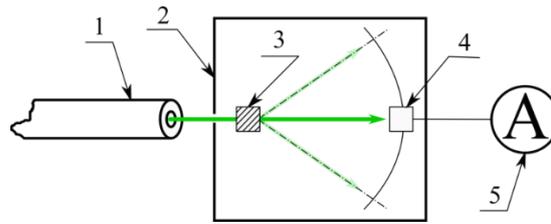


Рис. Принципиальная схема экспериментальной установки для определения интенсивности и угла рассеянного излучения

Обработка результатов и выводы

Итоговое значение величин напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей определялись по формулам, представленным в работе [6], и сведены в таблицу. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей, необходимые для проведения расчётов по работе [6], определялись из эмпирических уравнений, приведенных в [7].

Таблица 1

Значения напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей для разных кристаллов при 476,5, 488, 514,5 и 532 нм

| № | Кристалл | 476,5 нм | | 488 нм | | 514,5 нм | | 532 нм | |
|----|--|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
| | | E_{pv} , кВ/см | E_D , кВ/см |
| 1 | LiNbO ₃ чист. | 4,326 | 0,249 | 3,549 | 0,198 | 6,232 | 0,810 | 5,003 | 0,052 |
| 2 | LiNbO ₃ :Er [3,1 мас. %] | 4,295 | 0,169 | 3,761 | 0,047 | 7,906 | 0,295 | 5,515 | 0,289 |
| 3 | LiNbO ₃ :B [0,08 мас. %] | 3,914 | 1,118 | 5,259 | 0,550 | 10,030 | 0,477 | 5,46 | 0,572 |
| 4 | LiNbO ₃ :Gd [0,002 мас. %]:Mg [0,4 мас. %] | 5,089 | 0,253 | 4,530 | 0,224 | 6,391 | 0,651 | 6,139 | 0,282 |
| 5 | LiNbO ₃ :Gd [0,05 мас. %] | 7,224 | 1,318 | 4,903 | 0,015 | 8,054 | 1,308 | 5,613 | 0,712 |
| 6 | LiNbO ₃ :Y [0,46 мас. %] | 6,405 | 0,736 | 4,934 | 0,574 | 11,010 | 0,577 | 10,2 | 0,597 |
| 7 | LiNbO ₃ :Zn [2,93 мас. %] | 4,611 | 0,390 | 3,686 | 0,285 | 7,721 | 0,480 | 6,885 | 0,228 |
| 8 | LiNbO ₃ :Zn [0,018 мас. %] | 6,531 | 0,951 | 4,421 | 0,308 | 4,819 | 1,257 | 2,909 | 0,278 |
| 9 | LiNbO ₃ :Cu [0,007 мас. %]:Gd [0,02 мас. %] | 5,258 | 0,370 | 4,697 | 0,274 | 10,030 | 0,477 | 5,848 | 0,064 |
| 10 | LiNbO ₃ стех. | 3,907 | 0,923 | 2,979 | 0,895 | 6,855 | 2,508 | 4,055 | 1,749 |

Таким образом, по параметрам индикатрисы рассеянного излучения была проведена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития разного состава при разных длинах волн возбуждающего излучения. Показано, что наименьшим значением фотовольтаического поля (при 476,5 и 488 нм), определяющего итоговое значение показателя преломления кристалла, характеризуется кристалл стехиометрического состава. При увеличении длины (514,5 и 532 нм) волны возбуждающего излучения наименьшим значением фотовольтаического поля обладает кристалл LiNbO₃:Zn [0,018 мас. %].

Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Springer, 2008. 258 p.
4. Сюй А. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Штарев Д. С., Антонычева Е. А., Гапонов А. Ю., Чехонин К. А. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития // Оптический журнал. 2015. 82 (5). С. 1–5.
5. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Апатиты, 2005. 132 с.
6. Goukov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive Parameters of Lithium Niobate Crystals from Photoinduced Light Scattering // Physical Review B. 2008. 77. 235110. P. 1–7.
7. Гурзядян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.

Сведения об авторах

Шувалова Анастасия Максимовна,

студентка 1 курса

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 50а, e-mail: shuvas@gmail.com

Яничев Александр Александрович,

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Габаин Алексей Анатольевич,

инженер

ИХРЭМС ФИЦ «КНЦ РАН», Апатиты, Россия, e-mail: fleischermed@gmail.com

Shuvalova Anastasiya Maksimovna,

1st Year Student

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Russia, Apatity, Fersman str., 50a, e-mail: shuvas@gmail.com

Yanichev Aleksandr Aleksandrovich,

PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia, e-mail: yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Gabain Aleksey Anatol'yevich,

Engineer

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre "KSC of the RAS", Apatity, Russia, e-mail: fleischermed@gmail.com

