

ISSN 2949-1215



Российская Академия Наук
ТРУДЫ
Кольского научного центра РАН

5/2023(14)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

5/2023(14)

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

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

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

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

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

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

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

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

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

Научное издание

Технический редактор В.Ю. Жиганов
Редактор С.А. Шарам
Корректор С.А. Шарам
Подписано к печати 06.12.2023.
Дата выхода в свет 06.12.2023.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 13,02. Заказ № 40. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

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

СОДЕРЖАНИЕ

Баева А. П., Митрофанова Г. В.	Влияние минерального состава апатит-нефелиновых руд на ионный состав флотационной пульпы и технологические показатели флотации апатита.....	5
Бобрева Л. А., Титов Р. А.	Особенности формирования комплексных дефектов в кристаллах LiNbO_3 разного состава и генезиса.....	12
Варнавская А. О., Соколов А. Ю., Касиков А. Г.	Влияние состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК».....	18
Виноградов В. Ю., Калинин А. М.	Влияние состава шихты и температуры на синтез твердых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ с применением механоактивации.....	24
Грязнов А. Н., Слесарев Д. С., Долматов В. С.	Бестоковое получение карбидов хрома на углеродных волокнах в расплаве $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-Cr}$	29
Кагарманова Г. Д., Артемьев А. В.	Оценка влияния ионов флотационной пульпы на поверхностные свойства апатита и кальцита.....	33
Кесарев К. А., Корнейков Р. И., Ефремов В. В.	Синтез кобальтата лития стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием без использования длительной высокотемпературной обработки.....	38
Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А., Леонтьев В. Г., Левчук О. М.	Электрохимическая переработка отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама в аммиачно-карбонатных растворах.....	45
Кузьменков О. А., Калинин А. М.	Твердофазный синтез нанокристаллического гафната иттрия с применением механоактивации.....	50
Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Афинеевский А. В.	Влияние добавки нитрата аммония на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов.....	56
Плешаков Н. А., Беликов М. Л., Сафарян С. А.	Очистка воды от фосфат-ионов с применением различных реагентов.....	60
Поцелеев В. В., Трофимчук Е. С., Успенский С. А.	Синтез комплексных соединений золота для диагностики рака и получение нанокомпозитных материалов на основе полилактида.....	67
Соколов А. Ю., Добрынин А. В., Касиков А. Г.	Изучение поведения полимерных материалов в некоторых экстрагентах и разбавителях.....	73
Тарасенко Н. М., Тюкин А. П., Касиков А. Г.	Промышленное освоение экстракционной схемы и оборудования в новом кобальтовом производстве АО «Кольская ГМК».....	78
Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В.	Определение самоочищающейся способности бетона, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	84
Щукина Е. С., Шамова И. К.	Получение модифицированного щелочного титаносиликата гидротермальным синтезом.....	90
Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Маслова М. В., Артеменков А. Г.	Перспективное сырье для получения титансодержащей и редкометалльной продукции.....	96
Шибeka Л. А., Мытько Д. В.	Получение целлюлозосодержащих сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	102
Широкая А. А., Дрогобужская С. В., Новиков А. И.	Изучение сорбционных процессов на полиакрилонитрильных волокнах ФИБАН АК-22.....	108

5/2023(14)

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

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

Editor-in-Chief

S. V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

Deputy Editor-in-Chief

E. A. Borovichev, PhD (Biology)

Editorial Council:

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

Editorial Board:

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

Executive Editors:

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

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

Mass Media Registration Certificate

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

Scientific publication

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

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

CONTENTS

Baeva A. P., Mitrofanova G. V.	The influence of the mineral composition of apatite-nepheline ores on the ionic composition of the flotation pulp and technological parameters of apatite flotation.....	5
Bobreva L. A., Titov R. A.	Peculiarities of formation of complex defects in LiNbO ₃ crystals of different composition and genesis.....	12
Varnavskaya A. O., Sokolov A. Yu., Kasikov A. G.	Influence of the extractant composition on the zinc extraction from concentrated nickel chloride solutions of JSC "Kola MMC".....	18
Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M.	Influence of mixture composition and temperature on the synthesis of solid solutions in the SiO ₂ -ZrO ₂ -CeO ₂ system using mechanical activation.....	24
Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S.	Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl ₃ -Cr melt.....	29
Kagarmanova G. D., Artemiev A. V.	Evaluation of the effect of flotation pulp ions on the surface properties of apatite and calcite.....	33
Kesarev K. A., Korneikov R. I., Efremov V. V.	Synthesis of lithium cobalt oxide of stoichiometric composition by the combined sol-gel method with solid state finishing without using long high-temperature treatment.....	38
Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Leontiev V. G., Levchuk O. M.	Electrochemical processing of rhenium-containing tungsten alloys waste in ammonia-carbonate solutions.....	45
Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M.	Solid-phase synthesis of nanocrystalline yttrium hafnate using mechanical activation.....	50
Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Afineevskiy A. V.	Effect of ammonium nitrate addition on the specific surface area of mechanochemically synthesized nickel catalysts.....	56
Pleshakov N. A., Belikov M. L., Safaryan S. A.	Water purification from phosphate ions using different reagents.....	60
Potselev V. V., Trofimchuk E. S., Uspenskii S. A.	Synthesis of gold complex compounds for cancer diagnostics and obtaining nanocomposite materials based on polylactide.....	67
Sokolov A. Yu., Dobrynin A. V., Kasikov A. G.	Study of the behavior of polymeric materials in some extractants and diluents.....	73
Tarassenko N. M., Tyukin A. P., Kasikov A. G.	Industrial development of the extraction scheme and equipment in the new cobalt production of the Kola MMC.....	78
Tsyratieva A. V., Tyukavkina V. V.	Determination of the self-cleaning ability of modified TiO ₂ -SiO ₂ nanocomposites concrete.....	84
Shchukina E. S., Shamova I. K.	Obtaining modified alkaline titanosilicate by hydrothermal synthesis.....	90
Shchukina E. S., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Maslova M. V., Artemenkov A. G.	Perspective raw material for the production of titanium and tin-containing products.....	96
Shibeka L. A., Mytsko D. V.	Production of cellulose-containing sorption materials for wastewater treatment from heavy metal ions.....	102
Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V., Novikov A. I.	Studying of sorption extraction by fibers FIBAN AK-22.....	108

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ИОННЫЙ СОСТАВ ФЛОТАЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ АПАТИТА

Александра Павловна Баева¹, Галина Викторовна Митрофанова²

^{1,2}Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

¹baevaaleksandra093@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

²g.mitrofanova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Аннотация

Приведены результаты флотации апатит-нефелиновой руды, изучено влияние минерального состава апатит-нефелиновых руд на ионный состав флотационной пульпы и технологические показатели флотации апатита. Показано депрессирующее действие $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ на флотацию апатита.

Ключевые слова:

флотация, апатит-нефелиновая руда, ионный состав пульпы, апатит

Благодарности:

за помощь в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории флотационных реагентов и обогащения комплексных руд Горного института КНЦ РАН.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0003.

Для цитирования:

Баева А. П., Митрофанова Г. В. Влияние минерального состава апатит-нефелиновых руд на ионный состав флотационной пульпы и технологические показатели флотации апатита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 5–11. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001.

Original article

THE INFLUENCE OF THE MINERAL COMPOSITION OF APATITE-NEPHELINE ORES ON THE IONIC COMPOSITION OF THE FLOTATION PULP AND TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF APATITE FLOTATION

Alexandra P. Baeva¹, Galina V. Mitrofanova²

^{1,2}Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

¹baevaaleksandra093@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

²g.mitrofanova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Abstract

The results of flotation of apatite-nepheline ore are presented, the influence of the mineral composition of apatite-nepheline ores on the ionic composition of flotation pulp and technological parameters of apatite flotation is studied. The depressing effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ for apatite flotation.

Keywords:

Flotation, apatite-nepheline ore, ionic composition of pulp, apatite

Acknowledgment:

The authors express their gratitude for the help in conducting experiments to the staff of the laboratory of flotation reagents and enrichment of complex ores of the Mining Institute of the KNC RAS.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0003.

For citation:

Baeva A. P., Mitrofanova G. V. Influence of mineral composition of apatite-nepheline ores on ionic composition of flotation pulp and technological parameters of apatite flotation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 5–11. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001.

Введение

Апатит-нефелиновые руды группы Хибинских месторождений являются главной сырьевой базой России для производства минеральных удобрений. Многолетние исследования минералогических особенностей [1–3] и обогатимости руд показали, что в некоторых случаях флотация апатита из руды идет с неудовлетворительными показателями, что проявляется или в низком извлечении апатита, или в наличии примесей в концентрате в количестве, превышающем установленные нормы. Как показывает опыт переработки апатит-нефелиновой руды, основные трудности возникают при обогащении так называемой «окисленной руды» из зон гипергенеза, в которой большинство слагающих ее минералов разрушаются с образованием вторичных продуктов. Наличие в такой руде глинистых и вторичных минералов, образованных под действием различных гидротермальных процессов, оказывает значительное влияние на процесс флотационного обогащения [4]. В результате этих изменений титанит замещается анастазом, эгирин-авгит и эгирин — гидроксидами железа и нонтронитом, титаномагнетит — разлагается с образованием гетита, гидрогетита и гидрогематита. Эти минералы разрушаются с образованием коллоидных растворов, из которых выпадают и осаждаются на других минералах (в том числе и на апатите) гидроксида железа [5]. За счет изменения нефелина в руде появляются глинистые минералы и гидрослюды, основными среди которых являются калиевые гидрослюды — либенерит и минералы группы монтмориллонита, способные выступать в роли ионообменников [6, 7]. Полевой шпат остается неизменным. Апатит в зонах гипергенеза не замещается другими минералами, однако часто зерна апатита покрыты бурыми пленками, из-за чего подобные руды называют охристыми.

В ходе исследований обогатимости широкого ряда разновидностей апатит-нефелиновой руды было установлено, что флотационная пульпа, полученная после измельчения руды на оборотной воде, содержит значительное количество ионов железа и алюминия. В настоящей работе представлены результаты изучения одной из таких проб.

Результаты исследований

Для исследования была взята проба апатит-нефелиновой руды (табл. 1 и 2) одного из Хибинских месторождений.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа пробы апатит-нефелиновой руды

Минерал	Содержание в пробе, мас. %	Минерал	Содержание в пробе, мас. %
Фторапатит	35,63	Титанит	3,19
Нефелин	4,69	Ильменит	0,46
Пироксены	3,59	Магнетит титанистый	0,66
Амфиболы	2,65	Лампрофиллит	1,12
Полевые шпаты	21,26	Слюды	13,93
Канкринит	1,30	Хлориты	0,38
Содалит	0,94	Глинистые минералы	2,02
Цеолиты	4,35	Оксиды железа	3,22
в т.ч. натролит	3,43	Кальсилит	0,59

Для анализа ионного состава пульпы навеску руды измельчали в лабораторной шаровой мельнице на оборотной воде обогатительной фабрики в условиях, аналогичных фабричному процессу измельчения до крупности, соответствующей содержанию класса +0,16 мм приблизительно 30 %. По окончании к полученной пульпе добавляли воду, в количестве, обеспечивающем необходимое разжижение в операции флотации. После перемешивания жидкую фазу отделяли, центрифугировали и пропускали через фильтр «синяя лента».

Таблица 2

Химический состав пробы апатит-нефелиновой руды, мас. %

P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ общ	TiO ₂	Fe _{общ}	K ₂ O	Na ₂ O
14,19	13,11	2,92	5,00	5,13	2,06

Оценку сорбционной емкости руды проводили на узком классе крупности $-0,16 + 0,071$ мм, выделенном рассевом из предварительно измельченной в сухом виде навески руды. Навеску массой 20 г заливали 50 мл 7,5 %-го раствора KCl, выдерживали при постоянном встряхивании в течение 2 часов. После жидкую фазу отделяли центрифугированием.

В жидкой фазе определяли содержание K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺.

Измельчение в водной среде проводили в нескольких вариациях:

- на оборотной воде обогатительной фабрики (ионный состав воды приведен в табл. 3);
- на оборотной воде с добавлением 90 г/т жидкого стекла (депрессор, используемый в технологическом процессе) при pH = 9,5;
- на оборотной воде с добавлением 90 г/т жидкого стекла при pH = 11;
- на водопроводной воде.

Таблица 3

Ионный состав жидкой фазы пульпы

Показатель	Оборотная вода (ОВ)				Водопроводная вода
	ОВ	ОВ без ЖСт	ОВ + 90г/т ЖСт		
pH пульпы	9,6	9,5	9,5	11,0	8,6
Ca ²⁺ , мг/л	20,18	18,2	20,34	16,82	8,52
Al ³⁺ , мг/л	1,47	10,21	100,64	103,75	29,60
Fe, мг/л	0,72	5,3	70,13	70,6	16,40
K ⁺ , мг/л	30,44	36,92	76,56	70,9	31,36

Из результатов табл. 3 видно, что добавление жидкого стекла (Na₂SiO₃) способствует переходу в жидкую фазу значительного количества ионов алюминия, железа и калия, что может быть обусловлено как растворением вторичных минералов, так и ионообменными процессами, протекающими с их участием. Пульпа, полученная при измельчении на водопроводной воде, характеризовалась меньшим значением pH, что, очевидно, способствовало растворению алюминий- и железосодержащих минералов.

Для оценки возможности перехода поливалентных катионов в жидкую фазу в результате ионообменных процессов была проведена оценка сорбционной емкости руды, при этом в равных условиях был поставлен опыт на дистиллированной воде (табл. 4).

Таблица 4

Результаты обработки апатитовой руды в растворе KCl 7,5 % и в воде

Содержание, мг/л			Масса образца, г (условия опыта)	pH
Fe	Al ³⁺	Ca ²⁺		
0,829	0,494	194,40	20 (50 мл KCl 7,5 %)	7,67
0,705	0,612	188,32	20 (50 мл KCl 7,5 %)	11,10
11,90	18,05	6,48	20 (50 мл воды)	8,99

Из результатов табл. 4 видно, что исследуемая проба руды характеризуется высокой сорбционной емкостью — приблизительно 0,025 мг-экв/г, однако в результате десорбции в жидкую фазу вытесняются только ионы кальция. Было высказано предположение, что низкое содержание ионов алюминия и железа связано с низким значением pH, но добавление в раствор едкого натра до pH = 11 не привело к каким-либо значимым изменениям.

В опыте, поставленном на дистиллированной воде, были получены результаты по содержанию катионов, сравнимые с полученными в случае мокрого измельчения, то есть ионы алюминия и железа переходят в жидкую фазу пульпы в результате растворения минералов. При этом высокое содержание электролита (в данном случае KCl) подавляет это растворение.

Следует отметить, что исследуемая жидкая фаза, по визуальной оценке, содержала тонкие коллоидные частицы, избавиться от которых не удавалось даже при многократном центрифугировании. Поэтому некоторые пробы подлежали известному методу очистки гидроксидом алюминия (при определении в пробе железа), а также очистке ZnSO₄ (при определении содержания алюминия). После проведенной очистки мутность исчезла, результаты анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание ионов до и после очистки мутной жидкой фазы Al(OH)₃ и ZnSO₄

Показатель	На водопроводной воде		
	без очистки	очистка Al(OH) ₃	очистка ZnSO ₄
pH пульпы	8,6	—	—
Al ³⁺ , мг/л	29,60	—	25,0
Fe, мг/л	16,40	3,60	—

Как видно из табл. 5, после очистки Al(OH)₃ содержание железа значительно уменьшилось, относительно исходного содержания. Количество алюминия после очистки ZnSO₄ практически не изменилось. Таким образом, вероятнее всего, что именно коллоидные тонкие частицы гидроксидов железа и алюминия оказывают негативное влияние на процесс флотации «окисленных» руд.

Была проведена беспенная флотация чистого апатита крупностью -0,16 + 0,1 мм олеатом натрия в присутствии Fe(OH)₃ и Al(OH)₃. Полученные результаты представлены на рисунке.

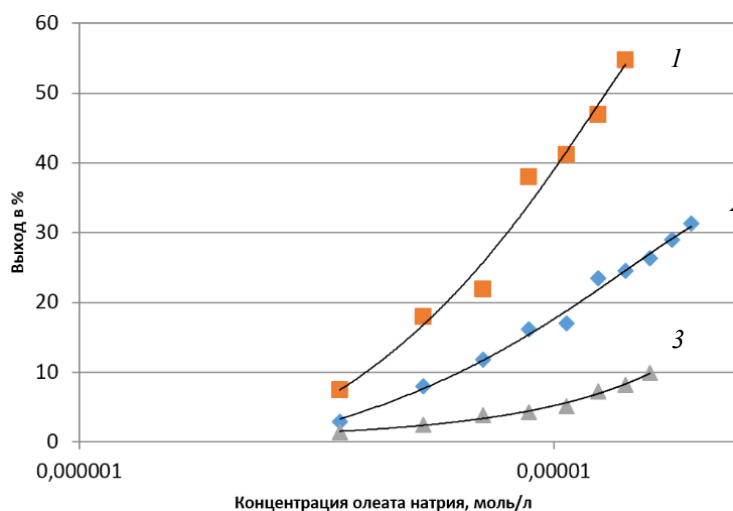


График зависимости флотации олеатом натрия и в присутствии Fe(OH)₃ и Al(OH)₃.
Результаты беспенной флотации апатита олеатом натрия (1), в присутствии Fe(OH)₃ (2) и Al(OH)₃ (3)

Из полученных результатов видно, что добавка в раствор тонких частиц гидроксидов алюминия и железа приводит к значительному подавлению флотации апатита, что и отражается при флотации непосредственно самой руды. В табл. 6 представлены результаты флотации исследуемой пробы апатит-нефелиновой руды в замкнутом цикле в лабораторных условиях, из чего видно, что на этой пробе удается получить качественный апатитовый концентрат с содержанием 39 % P_2O_5 только с извлечением 79,7 %. При этом имеются большие потери апатита с хвостами флотации.

Повышение расхода собирательной смеси (СС) приводит только к ухудшению качества концентрата. Чтобы снизить негативное влияние тонких коллоидных частиц, провели флотацию с предварительной дешламацией. Выход шламов составил примерно 12 % с содержанием 6,6 % P_2O_5 . Это позволило несколько повысить извлечение апатита, но оптимальные показатели флотации все же не были достигнуты.

Таблица 6

Результаты флотации пробы апатит-нефелиновой руды в замкнутом цикле

Расход реагентов, г/т		рН	Технологические показатели, %			
ЖСт	СС		Выход концентрата, %	Содержание P_2O_5 в концентрате, %	Извлечение P_2O_5 в концентрат, %	Содержание P_2O_5 в хвостах, %
130	170	9,6	36,9	38,13	95,4	1,07
130	150	9,6	33,2	38,63	91,5	1,78
130	130	9,7	29,1	39,02	79,7	4,07
С дешламацией						
130	90	9,6	31,9	38,92	89,0	1,32
130	80	9,6	29,6	39,37	85,0	2,15

Выводы

В результате проведенных исследований показано влияние таких добавок, как $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, на флотацию апатита.

Установлено, что депрессирующее влияние на апатит оказывают тонкие коллоидные частицы $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, образующиеся в пульпе в результате измельчения и частичного растворения вторичных минералов.

Список источников

1. Дудкин О. Б. Технологическая минералогия комплексного сырья на примере месторождений щелочных плутонов. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 133 с.
2. Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 168 с.
3. Каменев Е. А., Минеев Д. А. Новые Хибинские апатитовые месторождения / ИМГРЭ, Севзапгеология, МГРЭ. М.: Недра, 1982. 182 с.
4. Корнеева У. В., Марчевская В. В. Проблемы обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений // Будущее Арктики начинается здесь: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Мурманск: Изд-во Мурман. арктического гос. ун-та, 2018. С. 53–62.
5. Барский Л. А., Зиновьев Ю. З., Каменева Е. Е. Исследование флотационных свойств морфологических разновидностей апатитнефелиновых руд Хибинских месторождений // Переработка окисленных руд. М.: Наука, 1985. С. 211–216.
6. Цеолиты щелочных массивов / И. В. Пеков [и др.]. М.: Эксмо, 2004. 168 с.

7. Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф. Введение в обменно-адсорбционную концепцию формирования подземных вод: структура и ионообменные свойства глинистых минералов, кинетика процессов // Геологический сборник. 2014. № 11. С. 233–242.
8. Elbendary A., Aleksandrova T., Nikolaeva N. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits // J. Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8, No. 6. P. 5080–5090.
9. Чантурия В. А., Вайсберг Л. А., Козлов А. П. Приоритетные исследования в области переработки минерального сырья // Обогащение руд. 2014. № 2. С. 3–9.
10. Мухина Т. Н., Марчевская В. В., Калугин А. И. Совершенствование технологии флотационного извлечения апатита из апатит-нефелиновых руд Хибинского массива // Горн. журн. 2020. № 5 С. 34–39.

References

1. Dudkin O. B. *Tekhnologicheskaya mineralogiya kompleksnogo syr'ya na primere mestorozhdenij shchelochnyh plutonov* [Technological mineralogy of complex raw materials on the example of deposits of alkaline plutons]. Apatity, KNC RAN, 1996, 133 p.
2. Dorfman M. D. *Mineralogiya pegmatitov i zon vyvetrivaniya v ijolit-urtitah gory Yukspor Hibinskogo massiva* [Mineralogy of pegmatites and weathering zones in the ijolite-urtites of the Yukspor mountain of the Khibiny massif]. Moscow; Leningrad, Iz-vo Akademii nauk SSSR, 1962, 168 p.
3. Kamenev E. A., Mineev D. A. *Novye Hibinskie apatitovye mestorozhdeniya* [New Khibiny apatite deposits]. Moscow, Nedra, 1982, 182 p.
4. Korneeva U. V., Marchevskaya V. V. Problemy obogashcheniya apatit-nefelinovyh rud Hibinskih mestorozhdenij [Problems of enrichment of apatite-nepheline ores of Khibiny deposits]. *Sbornik materialov II Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem «Budushchee Arktiki nachinaetsya zdes'»* [Collection of materials of the II All-Russian Scientific and Practical Conference with international participation "The future of the Arctic begins here"]. Murmansk, Izdatel'stvo Murmanskogo arkticheskogo gosudarstvennogo universiteta, 2018, pp. 53–62.
5. Barskij L. A., Zinov'ev Yu. Z., Kameneva E. E. Issledovanie flotacionnyh svoystv morfologicheskikh raznovidnostej apatitnefelinovyh rud Hibinskih mestorozhdenij [Investigation of flotation properties of morphological varieties of apatitonepheline ores of Khibiny deposits]. *Pererabotka okislennyh rud* [Processing of oxidized ores]. Moscow, Nauka, 1985, pp. 211–216. (In Russ.)
6. Pekov I. V., Turchkova A. G., Lovskaya E. V., Chukanov N. V. *Ceolity shchelochnyh massivov* [Zeolites of alkaline massifs]. Moscow, Eksmo, 2004, 168 p.
7. Popov V. G. Abdrahmanov R. F. Vvedenie v obmenno-adsorbcionnuyu koncepciyu formirovaniya podzemnyh vod: struktura i ionoobmennye svoystva glinistyh mineralov, kinetika processov [Introduction to the exchange-adsorption concept of groundwater formation: structure and ion-exchange properties of clay minerals, kinetics of processes]. *Geologicheskij sbornik* [Geological Collection], 2014, No. 11, pp. 233–242. (In Russ.)
8. Elbendary A., Aleksandrova T., Nikolaeva N. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, Vol. 8, No. 6, pp. 5080–5090.
9. Chanturiya V. A., Vajsberg L. A., Kozlov A. P. Prioritetnye issledovaniya v oblasti pererabotki mineral'nogo syr'ya [Priority research in the field of processing of mineral raw materials]. *Obogashchenie rud* [Ore dressing], 2014, No. 2, pp. 3–9. (In Russ.)
10. Muhina T. N., Marchevskaya V. V., Kalugin A. I. Sovershenstvovanie tekhnologii flotacionnogo izvlecheniya apatita iz apatit-nefelinovyh rud Hibinskogo massiva [Improving the technology of flotation extraction of apatite from apatite-nepheline ores of the Khibiny massif]. *Gornyj zhurnal* [Mining Magazine], 2020, No. 5, pp. 34–39. (In Russ.)

Информация об авторах

А. П. Баева — инженер-технолог

Г. В. Митрофанова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Information about the authors

A. P. Baeva — Engineer Technologist

G. V. Mitrofanova — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.

The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 РАЗНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

Любовь Александровна Бобрева¹, Роман Алексеевич Титов²

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

¹l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний OH-групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0,003) : Mg (0,65 мас. %). Установлено: полосы поглощения на ИК-спектре можно отнести к двум группам. К первой группе относятся полосы поглощения в диапазоне частот 3465–3488 cm^{-1} , связанные с нарушением стехиометрии в кристалле из-за наличия точечных дефектов (V_{Li} , Nb_{Li}) и образованных с ними комплексных дефектов $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$. Ко второй группе относятся полосы поглощения в диапазоне частот 3490–3590 cm^{-1} , связанные с изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и образования комплексных дефектов ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Ключевые слова:

ниобат лития, монокристалл, ИК-спектры, OH-группы, стехиометрия, легирование

Для цитирования:

Бобрева, Л. А., Титов Р. А. Особенности формирования комплексных дефектов в кристаллах LiNbO_3 разного состава и генезиса // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 12–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002.

Original article

PECULIARITIES OF FORMATION OF COMPLEX DEFECTS IN LiNbO_3 CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION AND GENESIS

Lyubov A. Bobreva¹, Roman A. Titov²

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

¹l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

²r.titov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7907-623X>

Abstract

Single crystals $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{stex}}$ (6.0 wt. % K_2O), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5.29 mol % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}$ (0.003): Mg (0.65 wt. %) were studied by infrared absorption spectroscopy in the area of valent vibrations of OH-groups. It was found that the absorption bands on the infrared spectrum can be referred to two groups. The first group includes absorption bands in the 3465-3488 cm^{-1} frequency range related to stoichiometry disturbances in the crystal due to the presence of point defects (V_{Li} , Nb_{Li}) and complex defects $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ formed with them. The second group includes absorption bands in the frequency range 3490–3590 cm^{-1} related to changes in the mechanism of dopant entry into the crystal structure and formation of complex defects ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR spectra, OH groups, stoichiometry, doping

For citation:

Bobreva, L. A., Titov R. A. Peculiarities of formation of complex defects in LiNbO_3 crystals of different composition and genesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 12–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.002.

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) широко востребован во многих областях оптики и электроники из-за его нелинейно-оптических свойств. Ниобат лития представляет собой кислородно-октаэдрическую нестехиометрическую фазу переменного состава с широкой

областью гомогенности на фазовой диаграмме [1–3]. Для получения композиционно и оптически однородного кристалла необходимо использовать шихту строго конгруэнтного состава ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$) [1–3]. По этой причине, из-за большего содержания ниобия в смеси, при формировании структуры кристалла в процессе его роста из расплава конгруэнтного состава происходит образование точечных структурных дефектов [1, 3, 4]: катионов ниобия, локализованных как в литиевом (Nb_{Li}), так и в вакантном (Nb_{V}) кислородном октаэдре. Для формирования электронейтральности в структуре кристалла вышеуказанные точечные структурные дефекты компенсируются, как правило, вакансиями в литиевых (V_{Li}) и ниобиевых (V_{Nb}) позициях [1, 4, 5]. Для описания дефектной структуры кристалла ниобата лития был создан ряд сплит-моделей [4, 5]. Согласно работам, посвященным моделированию дефектной структуры кристаллов ниобата лития, наибольшее признание получила модель Li-вакансий [3–6].

Существует несколько способов, позволяющих устранить основные точечные дефекты, и в некоторых случаях повысить величину стехиометрии ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) кристалла LiNbO_3 :

1. Выращивание кристаллов LiNbO_3 из расплава с высоким содержанием щелочного компонента ($\approx 58,6$ мол. % Li_2O) [7, 8].

2. Выращивание кристаллов методом High Temperature Top Seeded Solution Growth (HTTSSG) из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса (K_2O , Na_2O , Rb_2O , Cs_2O) [6, 8–10].

3. Введение «нефоторефрактивной» легирующей примеси (Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.) в пределах пороговых концентраций в шихту конгруэнтного состава.

Согласно литературным данным, концентрация атомов водорода в кристаллах ниобата лития разного генезиса, выращенных в воздушной атмосфере, варьируется от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} [11]. Атом водорода связывается с атомом кислорода, образуя гидроксильный комплекс OH^- . Данный комплекс проявляется на ИК-спектре поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп в диапазоне частот $3420\text{--}3590$ см^{-1} . Ввиду того, что атом водорода чрезвычайно восприимчив к малейшим изменениям кристаллического поля кристалла ниобата лития, метод ИК-спектроскопии является чрезвычайно информативным для изучения комплексных дефектов, обусловленных наличием водородных связей.

В данной работе методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O) [6], $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO), $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %). Полученные данные позволяют проследить эволюцию валентных колебаний OH^- -групп в зависимости от дефектной структуры кристалла и генезиса.

Методика эксперимента

Кристаллы, исследованные в данной работе, были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» из платиновой оснастки. Кристаллы, по составу близкие к стехиометрическим ($R \sim 1$), выращивались двумя методами: из расплава с $\sim 58,6$ мол. % Li_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$) и методом HTTSSG из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6,0 мас. % флюса K_2O ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O)). Согласно работе [7], при содержании K_2O более 6 мас. % происходит кристаллизация двух фаз, однако в других исследованиях [6, 9] были получены монофазные стехиометрические кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}} : \text{K}_2\text{O}$ высокого оптического качества из расплавов с содержанием флюса K_2O 12–16 мол. %. Кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O), полученный в работе [6], выбран в качестве образца сравнения.

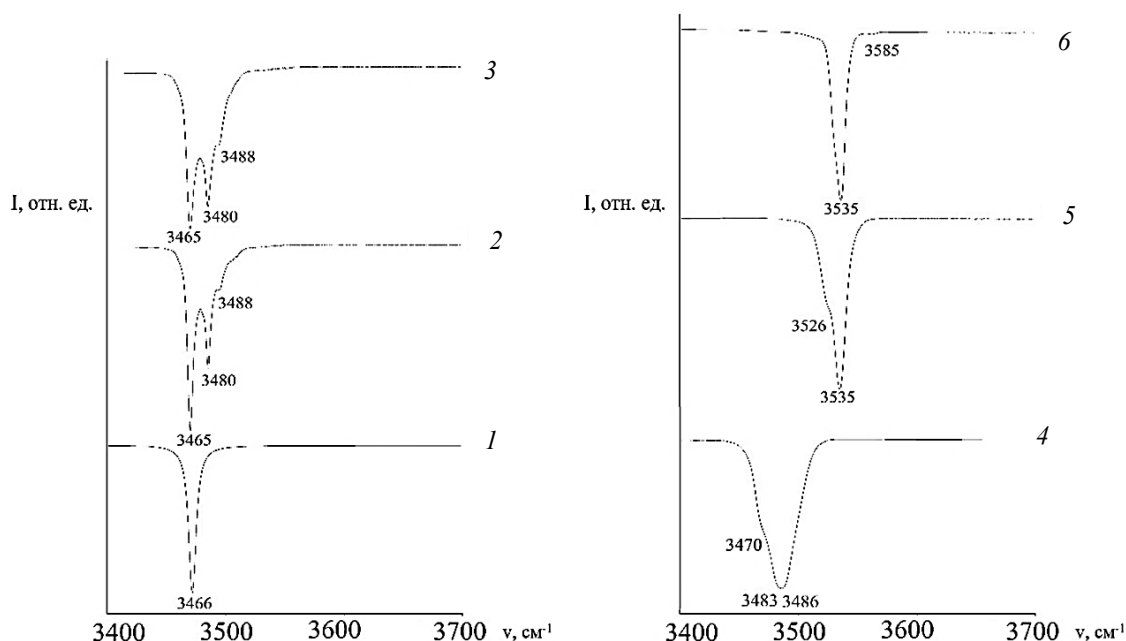
Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %) были получены методом прямого легирования [2]. Монокристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. % MgO) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd}(0,003) : \text{Mg}$ (0,65 мас. %) были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига. Для регистрации спектров ИК-поглощения образцы вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры приблизительно $8 \times 7 \times 6$ мм^3), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями кристалла X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно шлифовались и полировались. Регистрация спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп была выполнена на спектрометре IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

В кристаллах ниобата лития имеются три длины связи О-О (272, 288 и 336 пм), на которых может располагаться атом водорода [11]. Различия в длинах связей зависят от состава кристалла, а также от степени искажения кислородных октаэдров O_6 основными и легирующими катионами [6]. Соответственно, в ИК-спектре кристалла $LiNbO_3$ будут проявляться несколько полос поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп, которые можно разделить на несколько групп.

К первой группе можно отнести полосы поглощения с частотой в диапазоне $3465\text{--}3488\text{ см}^{-1}$, связанные с нарушением стехиометрии ($R = 1$) кристалла. Отклонение от стехиометрии изменяет катионную подрешетку кристалла, а также приводит к изменению его вторичной (дефектной) структуры (формирование точечных структурных дефектов — Nb_{Li} и V_{Li}) [4, 6]. Более того, кислородная подрешетка кристаллов ниобата лития также не всегда совершенна и стабильна, о чем свидетельствует испарение оксида лития с поверхности расплава при выращивании кристалла, дефицит кислорода в пентаоксиде ниобия и др. [1–3].

Согласно модели литиевых вакансий, структура дефектного комплекса состоит из точечного дефекта Nb_{Li} , окруженного тремя близрасположенными точечными дефектами V_{Li} , и точечного дефекта V_{Li} , связанного с гидроксильной группой OH^- [6]. Отрицательно заряженный точечный дефект (V_{Li}) $^-$ притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, который располагается на длинных О-О связях (336 пм) [6, 11]. Это приводит к формированию комплексного дефекта ($V_{Li}\text{-OH}$) в кристалле $LiNbO_3$. Основная полоса поглощения при 3466 см^{-1} характерна для стехиометрического кристалла (50 мол. % Li_2O) (рис., кривая 1). Полосы поглощения в диапазоне частот $3480\text{--}3488\text{ см}^{-1}$ связаны с точечными дефектами, обусловленными отклонением стехиометрии от 1. В кристаллах $LiNbO_{3\text{стех}}$ и $LiNbO_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O), выращенных из расплавов с содержанием 58,6 мол. % Li_2O и примерно 58,0 мол. % щелочного компонента (48,6 мол. % Li_2O + 9,3 мол. % K_2O) соответственно, регистрируются только три относительно узкие полосы поглощения с частотой 3465, 3480 и 3488 см^{-1} (рис., кривые 2–3). Для кристалла конгруэнтного состава комплексным дефектам ($V_{Li}\text{-OH}$) на ИК-спектре в области валентных колебаний водородной связи соответствуют полосы поглощения с частотой 3470, 3483 и 3486 см^{-1} соответственно (рис., кривая 4).



Спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп монокристаллов $LiNbO_3$:
1 — $LiNbO_{3\text{стех}}$ (12,1 мас. % K_2O) [6]; 2 — $LiNbO_{3\text{стех}}$; 3 — $LiNbO_{3\text{стех}}$ (6,0 мас. % K_2O); 4 — $LiNbO_{3\text{конг}}$;
5 — $LiNbO_3 : Mg$ (5,29 мол. % MgO); 6 — $LiNbO_3 : Gd(0,003) : Mg$ (0,65 мас. %)

Ко второй группе, согласно ИК-спектрам (см. рис.), можно отнести полосы поглощения с частотой в диапазоне 3490–3590 см⁻¹, обусловленные изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и соответствующие колебаниям комплексных дефектов Me_{Nb}-ОН и Me_{Li}-ОН-Me_{Nb}. Положение атомов водорода, связанных с атомом кислорода водородной связью, в структуре нестехиометрических кристаллов меняется в зависимости от вида и концентрации легирующей примеси [6, 11]. Эффект пороговых концентраций возникает по причине увеличения концентрации легирующего компонента выше определенного значения, индивидуального для каждого легирующего элемента. Внедрение данной примеси в структуру кристалла ниобата лития приводит к изменению подрешетки дефектов, что в значительной степени влияет на механизмы компенсации заряда. При увеличении концентрации легирующей примеси до концентрационного порога примерно в 5,5 мол. % MgO большинство точечных структурных дефектов Nb_{Li} будет вытеснено катионами Mg²⁺. Катионы магния, в свою очередь, начнут внедряться в основные базовые позиции катионов Nb и Li, что приведет к разупорядочению катионной подрешетки кристалла и формированию комплексных дефектов Mg_{Nb}-ОН и Mg_{Li}-ОН-Mg_{Nb}. На ИК-спектрах поглощения образование таких комплексных дефектов сопровождается сдвигом частот в длинноволновую область (рис., кривая 5).

При концентрации катионов Gd³⁺ ≈ 0,003 мас. % в кристаллах LiNbO₃ двойного легирования происходит внедрение легирующей примеси в ниобиевые октаэдры. Одновременно с процессом образования дефектов Gd_{Nb} возникают дефектные центры Mg_{Li} и Mg_{Nb}. Таким образом, происходит формирование самокомпенсирующихся пар: Mg_{Li}-Mg_{Nb} и Mg_{Li}-Gd_{Nb}. Данные пары, обладающие большим эффективным отрицательным зарядом, притягивают атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, и образуют комплексные дефекты: Mg_{Li}-ОН-Mg_{Nb} и Mg_{Li}-ОН-Gd_{Nb}. Данным комплексным дефектам соответствуют полосы поглощения с частотами 3535 и 3585 см⁻¹ соответственно (рис., кривая 6).

На основе ИК-спектров поглощения можно рассчитать концентрацию ОН⁻-групп в исследованных кристаллах по методу Клавира [12]. Точность расчета определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН⁻-групп.

Концентрация ОН⁻-групп
в исследуемых образцах

Кристалл	Концентрация ОН ⁻ -групп, см ⁻³
LiNbO ₃ конг	3,26·10 ¹⁷
LiNbO ₃ стех	1,58·10 ¹⁷
LiNbO ₃ стех (6,0 мас. % K ₂ O)	2,49·10 ¹⁷
LiNbO ₃ : Mg (5,29 мол. % MgO)	2,76·10 ¹⁷
LiNbO ₃ : Gd (0,003) : Mg (0,65 мас. %)	3,2·10 ¹⁷

Согласно полученным данным, кристалл LiNbO₃стех обладает минимальной концентрацией ОН⁻-групп из ряда исследованных в данной работе кристаллов, а кристалл LiNbO₃конг — максимальной (табл.). Большая концентрация ОН⁻-групп в кристалле LiNbO₃конг обусловлена отличием величины стехиометрии данного кристалла от 1, что приводит к образованию точечных дефектных центров (Nb_{Li} и V_{Li}) и, как следствие, к росту концентрации ОН⁻-групп по причине формирования комплексных дефектов (V_{Li}-ОН). В кристалле

LiNbO₃стех (6,0 мас. % K₂O), по сравнению с кристаллом LiNbO₃стех, концентрация ОН⁻-групп возрастает. Это можно объяснить изменением стехиометрии (уменьшение отношения [Li]/[Nb]) и увеличением количества точечных дефектных центров (V_{Li}) в кристалле LiNbO₃стех (6,0 мас. % K₂O). Уменьшение концентрации дефектов, обусловленных присутствием ОН⁻-групп, в кристаллах LiNbO₃ : Mg (5,29 мол. % MgO) и LiNbO₃ : Gd (0,003) : Mg (0,65 мас. %), по сравнению с LiNbO₃конг, обусловлено разными механизмами вхождения легирующих примесей в структуру кристалла и, как следствие, образованием других комплексных дефектов.

Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН⁻-групп кристаллов LiNbO₃конг, LiNbO₃стех, LiNbO₃стех (6,0 мас. % K₂O), LiNbO₃ : Mg (5,29 мол. % MgO)

и $\text{LiNbO}_3 : \text{Gd} (0,003) : \text{Mg} (0,65 \text{ мас. \%})$. Полученные данные позволяют разделить полосы поглощения на ИК-спектрах на две группы. К первой группе относятся полосы поглощения, соответствующие изменению стехиометрии в кристалле и образованию комплексных дефектов ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$). Диапазон частот таких колебаний $3465\text{--}3488 \text{ см}^{-1}$. Нарушение стехиометрии кристалла приводит к увеличению числа точечных дефектных центров (Nb_{Li} , V_{Li}) и концентрации OH^- -групп. Таким образом, максимальное и минимальное значение расчетной концентрации OH^- -групп среди исследованных нами кристаллов характерно для $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ соответственно. Частота валентных колебаний OH^- -групп может служить идентификатором не только для определения изменения стехиометрии кристалла LiNbO_3 , но и для оценки степени приближения к пороговому значению легирующей примеси. Ко второй группе с диапазоном частот колебаний $3490\text{--}3590 \text{ см}^{-1}$ относятся полосы поглощения, связанные с изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла, отнесенные к комплексным дефектам ($\text{Me}_{\text{Nb}}\text{-OH}$, $\text{Me}_{\text{Li}}\text{-OH-Me}_{\text{Nb}}$).

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
3. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
4. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi [et al.] // J. Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
5. Computer — simulation studies of intrinsic defects in LiNbO_3 / H. J. Donnerberg [et al.] // Physical Review. 1989. Vol. 40, No. 17. P. 11909–11916.
6. Growth, defect structure, and THz application of stexiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
7. Палатников М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. Апатиты, 2011. 457 с.
8. Физико-химические условия кристаллизации стехиометрического ниобата лития в системе $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ / И. В. Бирюкова [и др.] // Сборник тезисов IX национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 16–20 октября 2000 г.). М.: Наука, 2000. С. 443.
9. Growth of stexiometric LiNbO_3 crystals by top seeded solution growth method / K. Polgar [et al.] // J. Crystal Growth. 1997. Vol. 177, No. 3–4. P. 211–216.
10. Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Казарян Л. М. Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O // Доклады национальной академии наук Армении. Сер. Физика. 2000. Т. 200, № 2. С. 134–140.
11. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
12. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractciya, kolabatelnyy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefraction, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.
2. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fyndamentalnye aspect texnologii silno legirovannyx kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS, 2017, 241 p.

3. Kuzminov Y. S. *Electroopticheskuyu u nelineyunoopticheskuyu cristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical lithium niobate crystal]. Moscow, Nauka, 1987, 262 p.
4. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal Solid State Chemistry*, 1992, Vol. 101, pp. 340–352.
5. Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer A. F. Computer — simulation studies of intrinsic defects in LiNbO₃. *Physical Review*, 1989, Vol. 40, No. 17, pp. 11909–11916.
6. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L, Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of cexiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, pp. 040601–040628.
7. Palatnikov M. N. *Materialy elektronnoj tekhniki na osnove segnetoelektricheskikh monokristallov i keramicheskikh tverdyh rastvorov niobato-tantalatov shchelochnyh metallov s mikro- i nanostrukturami. Diss. dokt. tekhnicheskikh nauk.* [Materials of electronic equipment on the basis of ferroelectric monocrystals and ceramic solid solutions of niobates-tantalates of alkali metals with micro- and nanostructures. Dr. Sci. (Engineering) diss.]. Apatity, 2011, 457 p.
8. Biryukova I. V., Gabrielyan V. T., Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Palatnikov M. N. Fiziko-himicheskie usloviya kristallizatsii stekhiometricheskogo niobata litiya v sisteme Li₂O-K₂O-Nb₂O₅ [Physical and chemical conditions of crystallization of stoichiometric lithium niobate in the system Li₂O-K₂O-Nb₂O₅]. *Sbornik tezisov IX nacional'noj konferencii po rostu kristallov (Moskva, 16–20 oktyabrya 2000 g.)* [Proceedings of the IX National Conference on Crystal Growth, Moscow, 2000 October 16–20]. Moscow, Nauka, 2000, pp. 443. (In Russ.).
9. Polgar K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Szaller Zs. Growth of stexiometric LiNbO₃ crystals by top seeded solution growth method. *Journal of Crystal Growth*, 1997, Vol. 177, No. 3–4, pp. 211–216.
10. Balasanyan R. N., Gabrielyan V. T., Ghazaryan L. M. Issledovanie kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz rasplava s primes'yu K₂O [Study of lithium niobate crystals grown from melt with K₂O admixture]. *Doklady nacional'noj akademii nauk Armenii. Ser. Fizika* [Reports of National Academy of Sciences of Armenia. Ser. Physics], 2000, Vol. 200, No. 2, pp. 134–140. (In Russ.).
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, Vol. 45, No. 5, pp. 349–392.
12. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of the H-D isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal. *Physical Review B*, 1992, Vol. 45, pp. 2786.

Сведения об авторах

Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Р. А. Титов — младший научный сотрудник.

Information about the authors

L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher;
R. A. Titov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 66.061.3:669.53
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.003

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Александра Олеговна Варнавская¹, Артем Юрьевич Соколов², Александр Георгиевич Касиков³

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

^{1,2,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹alex.varnavskaya2017@gmail.com

²aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Изучено влияние соотношения объемов органической и водной фаз и примесных элементов в виде меди и кобальта на экстракцию цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов экстракционными смесями на основе третичных аминов. Исследовано влияние различных алифатических разбавителей и модификаторов. Установлен оптимальный состав экстракционной смеси для извлечения цинка из технологических растворов АО «Кольская ГМК».

Ключевые слова:

цинк, экстракция, третичный амин, хлоридные растворы

Для цитирования:

Варнавская А. О., Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Влияние состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 18–23. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.003.

Original article

INFLUENCE OF THE EXTRACTANT COMPOSITION ON THE ZINC EXTRACTION FROM CONCENTRATED NICKEL CHLORIDE SOLUTIONS OF JSC “KOLA MMC”

Alexandra O. Varnavskaya¹, Artem Yu. Sokolov², Alexandr G. Kasikov³

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

^{1,2,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹alex.varnavskaya2017@gmail.com

²aiu.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Abstract

The optimum composition of the extraction mixture for zinc extraction from concentrated nickel chloride solutions of Kola MMC JSC was determined. The influence of the ratios of organic and aqueous phases on zinc extraction as well as impurities in the form of cobalt and copper was studied. The influence of different aliphatic diluents and modifiers was investigated.

Keywords:

zinc, extraction, tertiary amine, chloride solutions

For citation:

Varnavskaya A. O., Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Influence of the extractant composition on the zinc extraction from concentrated nickel chloride solutions of JSC “Kola MMC” // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 18–23. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.003.

Введение

При получении катодного никеля цинк является одной из наиболее проблемных примесей, присутствие которого в шихтах и растворах отрицательно влияет на качество товарных металлов [1]. Цинк не удаляется из раствора при проведении операций железоочистки, цементации меди и кобальтоочистки, а остается в никелевом электролите, разряжаясь совместно с никелем на катоде [2]. Ранее, в период работы плавильного цеха на комбинате «Североникель», тонкую цинксодержащую пыль никелевой ветки вывозили на переработку совместно с норильской рудой, что позволяло регулировать уровень цинка в никелевых анодах. В связи с закрытием плавильного цеха на площадке в г. Мончегорске и технологическими ограничениями по переработке пылей решение проблемы цинка и других примесей усложнилось [1]. Известно, что цинк эффективно извлекается посредством жидкостной экстракции [3, 4], в связи с чем на комбинате «Североникель» Кольской ГМК в 2018 г. запущена установка экстракционной цинкоочистки растворов гидрохлоридного выщелачивания [5].

Для извлечения цинка из никелевых хлоридных растворов на переделе цинкоочистки используются третичные амины (ТАА) [6]. Из-за высокой вязкости эти экстрагенты применяют в виде растворов в инертных разбавителях — смесях углеводородов, имеющих достаточно высокую температуру вспышки (более 61 °С). К ним относятся и импортные фирменные разбавители (Escaid 100, Shellsol 150). Кроме того, для улучшения растворимости солей ТАА в инертном разбавителе к ним добавляют модификаторы. В используемой экстракционной системе применяются высокомолекулярные алифатические спирты, что предотвращает образование при экстракции третьей фазы [5]. В процессе цинкоочистки применяется противоточная коллективная экстракция цинка из никелевых растворов совместно с медью, кобальтом и железом, которые разделяются на стадии реэкстракции.

Из-за сложности применения импортных разбавителей проведены исследования по возможности их замены на аналоги российского производства.

Цель настоящей работы — изучение влияния состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов с использованием доступных реагентов.

Экспериментальная часть

В работе использовали технологический раствор гидрохлоридного выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей (НПТП) после предварительной очистки от железа и меди, содержащий, г/л: Ni — 169, Co — 4,36, Cu — 1,99, а также Zn — 1,90 мг/л, предоставленный АО «Кольская ГМК».

Модельные растворы готовили путем растворения точных навесок $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ZnCl_2 марки «ч.» («ЛенРеактив», Россия).

В качестве экстрагента использовали свежеприготовленные 5–10 об. % смеси третичных аминов С8 и С10 (Alamine 336, производитель BASF) в алифатических разбавителях РЖ-3, содержание ароматических углеводородов менее 5,5 % и Rusol D70, содержащий 98 % алифатических соединений («Евро Кемикалс», Россия), в смешанном разбавителе Escaid 100, содержащем 80 % алифатических и 18 % ароматических соединений (ExxonMobil, США), а также в ароматическом разбавителе Solgad 150, содержащем 99 % ароматических соединений («Евро Кемикалс», Россия).

В качестве модификатора использовали 99 %-й октиловый спирт (Panreac, США), техническую смесь спиртов $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ (октанол-1 (50 %) и деканол-1 (50 %), Crestmont Sdn.Bhd, Малайзия).

Кроме того, для экстракции использовали оборотный экстрагент с передела цинкоочистки Кольской ГМК, содержащий около 10 % ТАА + 10 % смеси спиртов в разбавителе Escaid 100.

Экстракцию проводили путем механического перемешивания в пробирках или делительных воронках при температуре 20 °С. Время контакта фаз при экстракции 5 мин. Соотношение объемов органической и водной фаз (О:В) составляло 1:1 и 1:2. Концентрацию металлов в водной фазе определяли атомно-абсорбционной спектрометрией на приборе КВАНТ АФА. Содержание металлов в органической фазе рассчитывали по разности концентраций металла в исходном растворе и рафинате.

Результаты и обсуждение

Чтобы изучить влияние состава экстракционной смеси на извлечение цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов, проведены исследования по экстракции из модельных растворов.

Экстракция проводилась обратным экстрагентом (смесь 1) и экстракционными смесями (2 и 3). Смешивание двух разбавителей (смесь 3) проводилось для имитации состава применяемого на данный момент разбавителя Escaid 100 (смесь 1). Полученные данные представлены в табл. 1. Видно, что для глубокого извлечения цинка возможно проведение процесса при О:В = 1:2, в связи с этим дальнейшие исследования по экстракции проводили при избытке водной фазы.

При изучении экстракции цинка также использовали технологический раствор, содержащий Zn — 1,90 мг/л, Co — 4,36 г/л, Cu — 1,99 г/л, Ni — 169 г/л. Экстракцию проводили смесями, содержащими 5–10 об. % ТАА и 10–20 об. % октанола в различных разбавителях. Изучаемые экстракционные смеси сравнили с промышленным экстрагентом, применяемым на Кольской ГМК (табл. 2, смесь 1). При экстракции смесью с 5 об. % ТАА (смеси 5, 7, 9, 11) степень извлечения остается высокой, при этом уменьшается экстракция кобальта и меди, в связи с этим в дальнейшем использованы смеси, содержащие 5 об. % ТАА. Природа алифатического разбавителя в этом случае на экстракцию цинка не влияет.

Таблица 1

Влияние соотношения объемов органической и водной фаз
на экстракцию Zn из модельных растворов

Номер смеси	Модельный раствор, содержащий Zn — 3,1 мг/л и Ni — 146,0 г/л				O:B	Zn, мг/л
	Объемное содержание, %			O:B		
	ТАА	Модификатор	Разбавитель			
1	10	10 C ₈ + C ₁₀	80 Escaid 100	1:1	< 0,1	
2	10	—	90 Solgad 150	1:1	< 0,1	
3	10	10 октанол	64 Rusol D70 + 16 Solgad 150	1:1	< 0,1	
	Модельный раствор, содержащий Zn — 29,5 мг/л и Ni — 146,0 г/л					
1	10	10 C ₈ + C ₁₀	80 Escaid 100	1:2	< 0,1	
2	10	—	90 Solgad 150	1:2	< 0,1	
3	10	10 октанол	64 Rusol D70 + 16 Solgad 150	1:2	0,13	

Таблица 2

Влияние концентрации ТАА на извлечение Zn из технологического раствора, содержащего Zn — 1,90 мг/л, Co — 4,36 г/л, Cu — 1,99 г/л, Ni — 169 г/л

Номер смеси	Объемное содержание, %			O:B	Извлечение, %		
	ТАА	Модификатор	Разбавитель		Zn	Co	Cu
1	10	10 C ₈ + C ₁₀	80 Escaid	1:1	> 95	16	65
1	10	10 C ₈ + C ₁₀	80 Escaid	1:2	95	11	44
4	10	15 октанол	75 РЖ-3	1:2	> 95	7	30
5	5	15 октанол	80 РЖ-3	1:2	95	7	20
6	10	20 октанол	70 РЖ-3	1:2	> 95	5	22
7	5	20 октанол	75 РЖ-3	1:2	95	2	14
8	10	10 октанол	80 Rusol D70	1:2	> 95	11	45
9	5	10 октанол	85 Rusol D70	1:2	> 95	7	33
10	10	15 октанол	75 Rusol D70	1:2	> 95	9	33
11	5	15 октанол	80 Rusol D70	1:2	93	7	22

В связи с тем, что в производстве может меняться концентрация никеля в технологическом растворе, то изучено ее влияние на экстракцию цинка (рис. 1, 2). Для наглядности смеси на основе используемого на данный момент разбавителя приведены на обоих рисунках. Как следует из рис. 1 и 2, при увеличении концентрации никеля, следовательно, и ионов хлора степень извлечения цинка практически не изменяется. Однако при использовании в качестве разбавителя Escaid 100 цинк извлекается хуже, чем при применении РЖ-3 и Rusol D70.

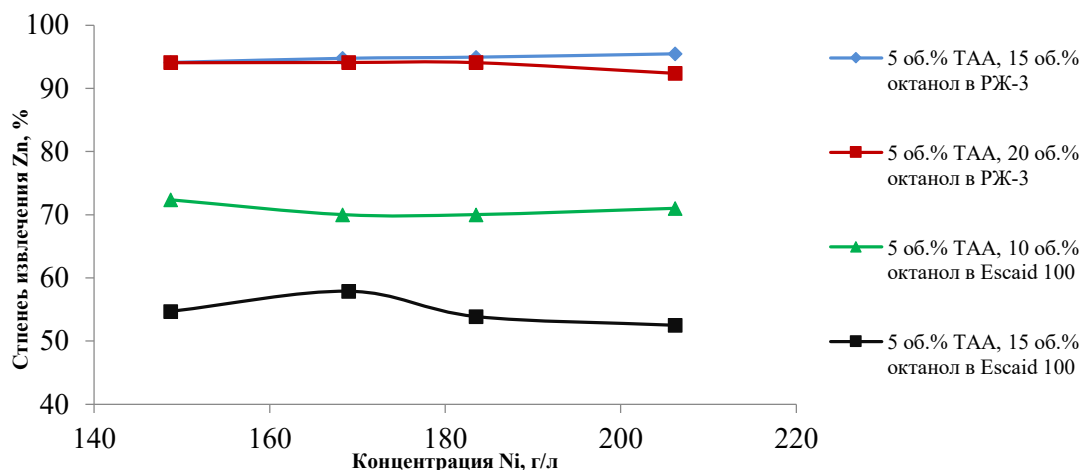


Рис. 1. Зависимость экстракции хлорокомплексов Zn(II) смесями с разбавителем РЖ-3 и Escaid 100 от концентрации никеля

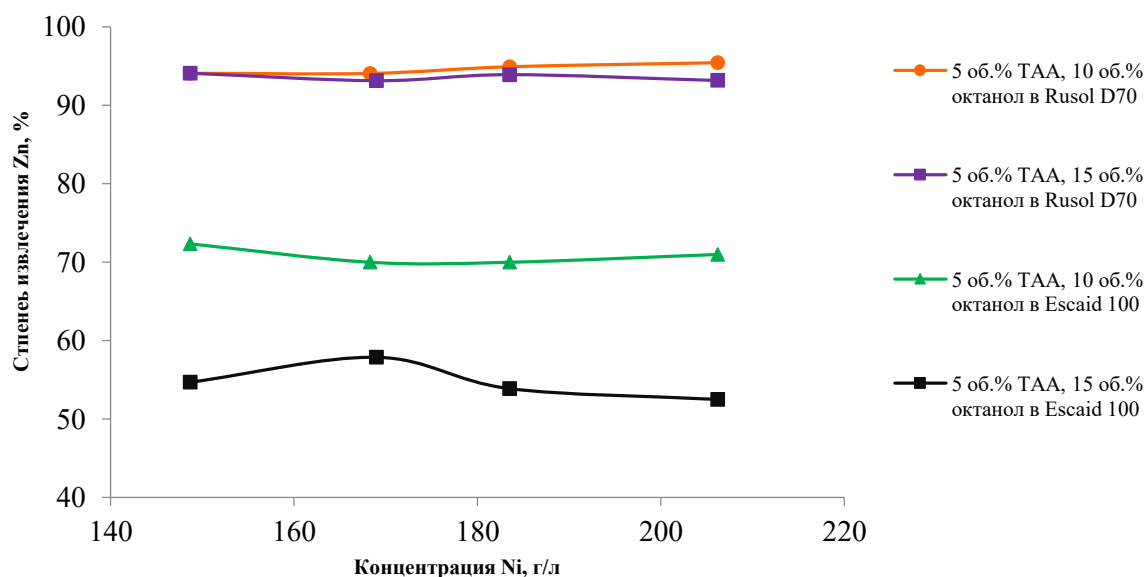


Рис. 2. Зависимость экстракции хлорокомплексов Zn(II) смесями с разбавителем Rusol D70 и Escaid 100 от концентрации никеля

Для изучения замещения применяемого на производстве разбавителя Escaid 100 в качестве компонентов экстракционной смеси опробованы алифатический и ароматический разбавители (Rusol D70 и Solgad 150 соответственно). Полученные данные представлены в табл. 3.

Известно, что спирты подавляют экстракцию металлов триалкиламинами [7], по этой причине были дополнительно проведены исследования извлечения смесями без использования модификатора

(смеси 15 и 16). Эксперименты показали, что отказ от использования модификатора возможен в случае, когда в качестве разбавителя используется только ароматический разбавитель или содержащий не более 20 об. % алифатического. Установлено, что при применении смесей 5 об. % ТАА в Solgad 150 цинк извлекается лучше, чем при использовании Escaid 100 с одинаковой концентрацией третичного амина (см. рис. 1). Также при высокой концентрации ароматического разбавителя и при отсутствии спирта степень извлечения цинка выше, чем при его добавлении.

Таблица 3

Влияние ароматического разбавителя Solgad 150 на извлечение цинка из технологического раствора, содержащего Zn — 1,90 мг/л, Co — 4,36 г/л, Cu — 1,99 г/л, Ni — 169 г/л при O:B = 1:2

Номер смеси	Объемное содержание, %				Извлечение, %		
	ТАА	Модификатор	Разбавитель		Zn	Co	Cu
			Rusol D70	Solgad 150			
12	5	10 октанол	17	68	88	3	13,5
13	5	10 октанол	68	17	87	4	13,5
14	5	10 октанол	–	85	86	3	13
15	5	–	19	76	> 95	6	43
16	5	–	–	95	> 95	8	45

Выводы

Определены оптимальные условия извлечения цинка из концентрированных хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК» с использованием доступных реагентов.

Показано, что эффективное извлечение цинка из никелевого раствора при O:B = 1:2 возможно при концентрации третичного амина 5 об. % при использовании в качестве разбавителя отечественного реагента РЖ-3.

Установлено, что экстракционные смеси без добавления спирта в качестве модификатора, содержащие 5 об. % ТАА в ароматическом разбавителе и не более 19 об. %, являются устойчивыми и не распадаются на отдельные компоненты, при этом эффективно из технологического раствора извлекают цинк.

Список источников

1. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: КНЦ РАН, 2019. 196 с.
2. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель: в 3 т. Т. 3. М., 2003. 608 с.
3. Jha M. K., Kumar V., Singh R. J. Solvent Extraction of Zinc from Chloride Solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. P. 389–405. doi:10.1081/SEI-12000481.
4. Экстракция цинка из хлоридных растворов смесями триалкилфосфиноксида и пара-трет-бутилфенола / И. Ю. Флейтлих [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 23. С. 279–284.
5. Производство никеля и кобальта: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12–2019: [утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2019 г. № 2978]. М., 2019. 230 с.
6. Касиков А. Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании // Цв. металлы. 2017. № 7. С. 29–34.
7. Влияние модификаторов на экстракцию металлов / М. А. Медков [и др.]. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 1995. С. 1–39.

References

1. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizaciya i kompleksnaya pererabotka produktov i othodov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva* [Utilization and integrated processing of gas cleaning products and wastes from copper-nickel production]. Apatity, FIC KNC RAN, 2019, 196 p.
2. Reznik I. D., Ermakov G. P., Shneerson Ya. M. *Nikel'* [Nickel]. Moscow, 2003, Vol. 3, 608 p.
3. Jha M. K., Kumar V., Singh R. J. Solvent Extraction of Zinc from Chloride Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2002, pp. 389–405. doi:10.1081/SEI-12000481.
4. Fleitlich I. Yu., Pashkov G. L., Nikiforova L. K., Grigorieva N. A. Ekstrakciya cinka iz hlорidnyh rastvorov smesyami trialkilfosfinoksida i para-tret-butilfenola [Extraction of zinc from chloride solutions with mixtures of trialkylphosphin oxide and para-tert-butylphenol]. *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2015, No. 23, pp. 279–284. (In Russ.).
5. Informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam “Proizvodstvo nikelya i kobal'ta” ITS 12–2019 [Information and technical handbook on the best available technologies “Production of nickel and cobalt” ITS 12–2019], 2019, 230 p. (In Russ.).
6. Kasikov A. G. Ispol'zovanie zhidkostnoj ekstrakcii v novyh gidrometallurgicheskikh processah pererabotki medno-nikelevogo syr'ya Kol'skoj gorno-metallurgicheskoy kompanii [Use of Liquid Extraction in New Hydrometallurgical Processes for Processing of Copper-Nickel Raw Materials at Kola Mining and Metallurgical Company]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2017, No. 7, pp. 29–34. (In Russ.).
7. Medkov M. A., Steblevskaya N. I., Smol'kov A. A., Tishhenko P. Ya., Zheleznov V. V. *Vliyanie modifikatorov na e`kstrakciyu metallov* [Effect of modifiers on metal extraction]. Vladivostok, THEIR FEB RAS, 1995, pp. 1–39. (In Russ.).

Информация об авторах

А. О. Варнавская — студентка;
А. Ю. Соколов — аспирант;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

A. O. Varnavskaya — Student;
A. Y. Sokolov — Graduate Student;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 546.831.4:546.655.4:546.284-31:54.31:53.091:53.096
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Владимир Юрьевич Виноградов¹, Александр Михайлович Калинин²

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

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

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

Аннотация

Исследовано влияние состава исходной шихты и температуры прокаливания механоактивированной смеси оксидов кремния, циркония и церия на синтез твердых растворов в композициях $\text{SiO}_2\text{-xZrO}_2\text{-0,1CeO}_2$ ($x = 0,9\text{--}1,2$). Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g. Полученные смеси прокаливались в интервале температур 1200–1400 °С течение 3 часов. Показано, что продуктами синтеза, по данным рентгенофазового анализа, являются Ce-содержащий циркон (ZrSiO_4), Zr-содержащий церианит и Ce-содержащий тетрагональный диоксид циркония. На основе содержания указанных фаз в прокаленных образцах, рассчитанных по методу Ритвельда, рекомендованы условия синтеза, соответствующие наиболее полному вхождению церия в структуру циркона и тетрагонального ZrO_2 .

Ключевые слова:

циркон, оксид церия, твердые растворы, синтез, механоактивация

Благодарности:

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

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Виноградов, В. Ю., Калинин А. М. Влияние состава шихты и температуры на синтез твердых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004.

Original article

INFLUENCE OF MIXTURE COMPOSITION AND TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ SYSTEM USING MECHANICAL ACTIVATION

Vladimir Yu. Vinogradov¹, Alexander M. Kalinkin²

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

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

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

Abstract

The effect of the initial charge composition and the calcination temperature of a mechanically activated mixture of silicon, zirconium, and cerium oxides on the synthesis of solid solutions in compositions $\text{SiO}_2\text{-xZrO}_2\text{-0.1CeO}_2$ ($x = 0.9\text{--}1.2$) has been studied. Mechanical activation was carried out in a centrifugal planetary mill AGO-2 for 10 min at a centrifugal factor of 40 g. The obtained mixtures were calcined in the temperature range 1200–1400 °C for 3 h. It has been shown that according to the X-ray phase analysis the synthesis products are Ce-containing zircon, Zr-containing cerianite, and Ce-containing tetragonal zirconia. Based on the content of these phases in the calcined samples calculated by the Rietveld method, the synthesis conditions corresponding to the most complete incorporation of cerium into the structure of zircon and tetragonal ZrO_2 have been recommended.

Keywords:

zircon, cerium oxide, solid solutions, synthesis, mechanical activation

Acknowledgment:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0018.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M. Influence of mixture composition and temperature on the synthesis of solid solutions in the $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system using mechanical activation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 24–28. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.004.

Циркон ZrSiO_4 (ортосиликат циркония) имеет тетрагональную структуру, элементами которой являются ZrO_8 додекаэдры и изолированные SiO_4 тетраэдры. Этот акцессорный минерал встречается в различных горных породах и служит «временным индикатором» в изотопно-геохимических исследованиях вследствие своей устойчивости и возможности аккумулировать редкие элементы [1].

Циркон применяется для получения различных керамических функциональных материалов за счет ряда уникальных свойств. В частности, он обладает очень низким коэффициентом теплопроводности ($35 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), низким коэффициентом линейного теплового расширения ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), высокой химической инертностью, а также возможностью иммобилизации радиоактивных отходов [2, 3]. При изучении аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} ($0,96 \text{ \AA}$) и Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$) [4].

Ранее нами на основе метода получения циркона, предложенного в работе [5], твердофазным способом с применением механоактивации (МА) смеси оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезема с добавкой оксида церия были синтезированы Се-содержащие твердые растворы на основе ZrSiO_4 в композиции $\text{SiO}_2\text{-}0,95\text{ZrO}_2\text{-}0,05\text{CeO}_2$, то есть при мольном отношении $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2$ в шихте, равном $1,00 : 0,95 : 0,05$ [6]. Показано, что при прокаливании механоактивированных смесей в интервале температур $1200\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ наряду с основной фазой, цирконом, включающим аккумуляционный церий, продуктом синтеза является также оксид церия (церианит). В отличие от стабильного циркона, а также диоксида циркония, церианит гораздо менее устойчив, в частности, в отношении выщелачивания в водных средах. В этой связи его содержание при получении Се-содержащих твердых растворов на основе циркона необходимо минимизировать.

Целью данной работы является изучение влияния состава исходной шихты и температуры прокаливания механоактивированного прекурсора на получение твердых растворов в композиции $\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2\text{-}0,1\text{CeO}_2$ ($x = 0,9\text{--}1,2$), а также определение условий синтеза, при которых при достаточно высоком выходе Се-содержащего циркона доля церианита может быть существенно уменьшена.

Твердофазный синтез проводили с использованием следующих реактивов: ZrO_2 (бадделейт) «ч», $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ «чда» (содержание H_2O — $15,98 \text{ мас. \%}$) и CeO_2 (куб.), полученный из 6-водного нитрата Се(III) «чда». В исходной смеси ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$), которую готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов, мольное отношение $\text{Si} : \text{Zr} : \text{Ce}$ составляло $1 \times 0,1$, где $x = 0,9, 1,1$ и $1,2$. Для проведения МА смесей применяли лабораторную центробежно-планетарную мельницу АГО-2. Процесс МА проводили в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g , МА-смеси прокаливались в интервале температур $1200\text{--}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ течение 3 часов. Более подробно методика эксперимента описана в статье [6]. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex-600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью $2^\circ (2\theta)$ в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра.

В качестве примера на рис. 1 представлены рентгенограммы в области углов 2θ $25\text{--}40^\circ$ для образцов, полученных прокаливанием МА-смесей ($x = 0,9, 1,1$ и $1,2$) при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Продуктами синтеза являются Се-содержащий циркон ZrSiO_4 (PDF № 00-006-0266), Zr-содержащий церианит CeO_2 (PDF № 00-067-0123) и Се-содержащий тетрагональный диоксид циркония $(\text{Zr,Ce})\text{O}_{2(\text{тетраг})}$ (PDF № 01-078-2956).

С ростом содержания ZrO_2 в шихте уменьшается интенсивность рефлексов церианита и увеличивается интенсивность рефлексов твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония. Кроме того, с увеличением величины x пики циркона и церианита смещаются в сторону больших значений углов 2θ , что указывает на уменьшение размера элементарной ячейки. Поскольку радиус Zr^{4+} ($0,84 \text{ \AA}$) [1] меньше радиуса Ce^{4+} ($0,97 \text{ \AA}$), это свидетельствует о снижении доли церия

в цирконе и об увеличении содержания циркония в церианите. Аналогичные тенденции наблюдаются для образцов, полученных прокаливанием при 1300 и 1400 °С. Следует отметить, что для композиции с $x = 0,9$ при терморегиме 1300 и 1400 °С $(Zr,Ce)O_{2(\text{тетраг})}$, по данным РФА, не образуется.

Расчитанные по методу Ритвельда содержания циркона, церианита и $(Zr,Ce)O_{2(\text{тетраг})}$ в прокаленных образцах представлены на рис. 2, 3 и 4 соответственно.

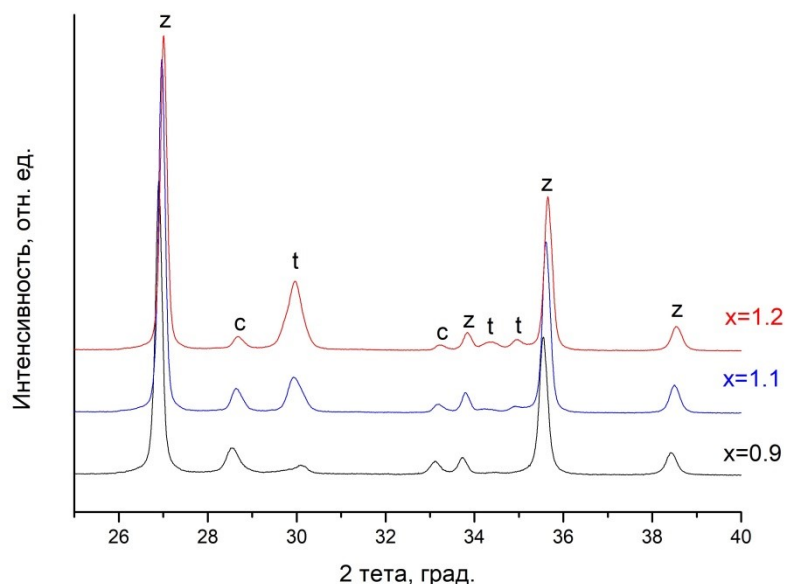


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированных смесей, прокаленных при температуре 1200 °С в течение 3 часов; x — мольное отношение ZrO_2 к SiO_2 в шихте. Обозначения фаз: z — $ZrSiO_4$ (циркон), PDF № 00-006-0266; c — CeO_2 (церианит), PDF № 00-067-0123; t — $(Zr,Ce)O_{2(\text{тетраг})}$ PDF № 01-078-2956

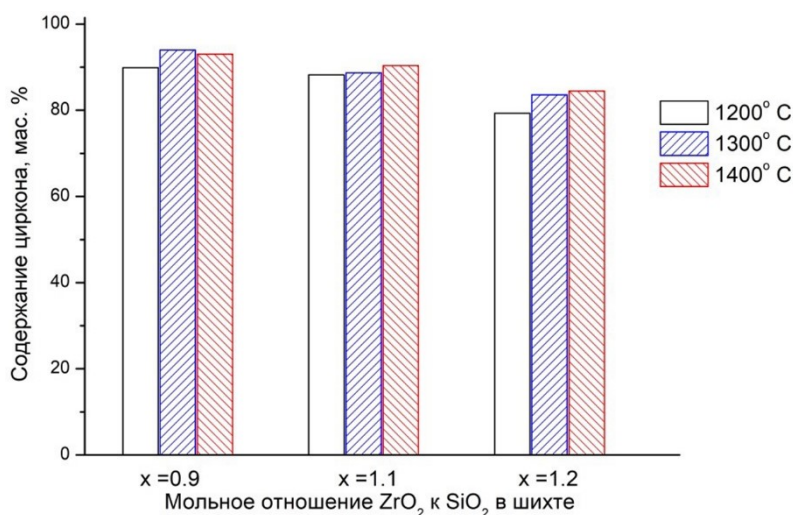


Рис. 2. Содержание циркона в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокалывания

Результаты расчета (рис. 2–4) позволили выявить следующие закономерности. Содержание циркона в каждой из трех композиций имеет тенденцию к небольшому росту с увеличением температуры синтеза, а при фиксированной температуре с повышением доли ZrO_2 в композиции оно

несколько снижается в интервале 94–80 % (см. рис. 2). Для церианита характерно существенное уменьшение содержания с увеличением величины x для всех температур прокаливания. При x , равном 0,9, оно составляет 6–7 %, а при x , равном 1,2, — только 1,0–2,5 % (см. рис. 3). Количество Се-содержащего тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония возрастает примерно от 4 % при x , равном 0,9, до 14–18 %, при x , равном 1,2, но с увеличением температуры оно падает (см. рис. 4).

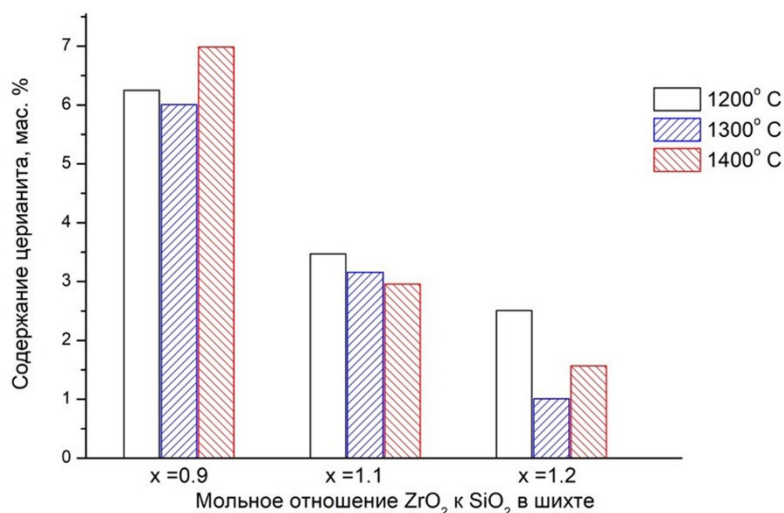


Рис. 3. Содержание церианита в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

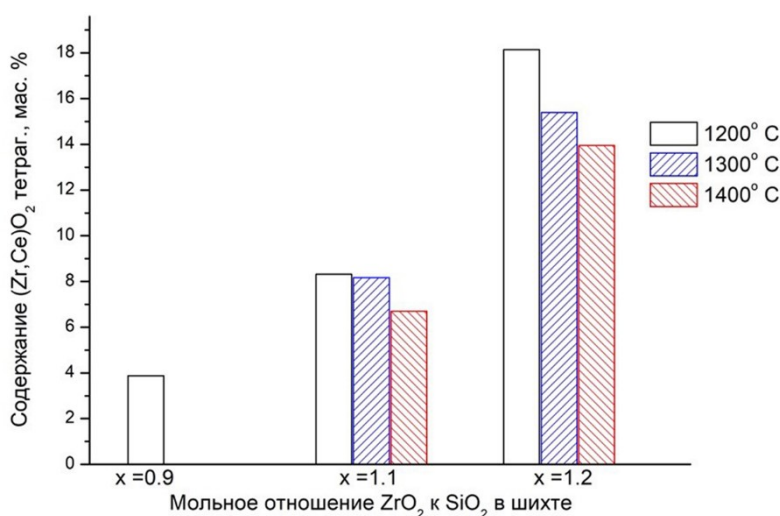


Рис. 4. Содержание $(Zr,Ce)O_2$ (тетраг.) в образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

Таким образом, наименьшее содержание церианита (~1 %) соответствует $x = 1,2$ и 1300 °С (см. рис. 3). Необходимо отметить, что поскольку диоксид циркония, как и циркон, является, по сравнению с церианитом, заметно более устойчивой фазой, то его образование при указанных условиях (~15 %, рис. 4) не должно отрицательно повлиять на иммобилизацию Се. Для проверки результатов расчетов и сделанных на их основе выводов необходимо проведение экспериментов по определению степени выщелачивания церия из синтезированных образцов.

Список источников

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* 2003. Vol. 53, No. 1. P. 1–25.
2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // *J. Eu. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 13. P. 113–119.
3. Dense Zircon ($ZrSiO_4$) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N. Rendtorff [et al.] // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 1793–1799.
4. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO_2 - ZrO_2 - SiO_2 System Synthesized by the Sol-gel Process / H. Tu [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8046–8050.
5. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона / Е. Г. Аввакумов [и др.] // *ЖПХ.* 1999. Т. 72, № 9. С. 1420–1424.
6. Виноградов В. Ю., Калинин А. М., Кузнецов В. Я. Применение механоактивации для получения церийсодержащих твердых растворов на основе циркона // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение.* Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 66–71.

References

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, Vol. 53, No. 1, pp. 1–25.
2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, Vol. 13, pp. 113–119.
3. Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E., Sakka Y. Dense Zircon ($ZrSiO_4$) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 2012, Vol. 38, pp. 1793–1799.
4. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO_2 - ZrO_2 - SiO_2 System Synthesized by the Sol-gel Process. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, pp. 8046–8050.
5. Avvakumov E. G., Chizhevskaya S. V., Stoyanov E. S., Povetkina M. V., Chekmarev A. M., Shafirov V. L., Vinokurova O. B. Vliyanie prirody komponentov mekhanicheskii aktivirovannoj smesi oksidov cirkoniya i kremniya na tverdogfaznyj sintez cirkona [Influence of the Nature of Components in Mechanically Activated Mixture of Zirconium on Silicon Oxides on Solid-Phase Synthesis of Zircon]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1999, Vol. 72, No. 9, pp. 1498–1502. (In Russ.).
6. Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M., Kuznetsov V. Ya. Primenenie mekhanoaktivacii dlya polucheniya cerijsoderzhashchih tverdyh rastvorov na osnove cirkona [Using of Mechanoactivation for Preparation of Cerium-Containing Solid Solutions Based on Zircon]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie. Vyp. 5* [Transactions Kola Science Centre. Chemistry and Materials. Series 5], 2021, Vol. 11, No. 2, pp. 66–71. (In Russ.).

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.654.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005

БЕСТОКОВОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃-Cr

Артем Николаевич Грязнов¹, Даниил Сергеевич Слесарев², Владимир Сергеевич Долматов³

^{1,2}Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

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

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²dan-slesarev-02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

³v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Выполнен синтез покрытий карбидов хрома на поверхности углеродных волокон марки «Карбопон-В-22» методом бестокового переноса в среде расплавленных солей.

Ключевые слова:

карбиды хрома, бестоковый перенос, солевой расплав, углеродное волокно

Для цитирования:

Грязнов А. Н., Слесарев Д. С., Долматов В. С. Бестоковое получение карбидов хрома на углеродных волокнах в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃-Cr // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005.

Original article

CURRENTLESS PRODUCTION OF CHROMIUM CARBIDES ON CARBON FIBERS IN NaCl-KCl-CrCl₃-Cr MELT

Artem N. Gryaznov¹, Daniil S. Slesarev², Dolmatov V. Sergeevich³

^{1,2}Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

³I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹astagarnole@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0003-4660-1055>

²dan-slesarev-02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

³v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

Synthesis of chromium carbide coatings on the surface of carbon fibers of CarboPON-B-22 grade was carried out by currentless transfer in the molten salts media.

Keywords:

chromium carbides, currentless transfer, melt of salts, carbon fiber

For citation:

Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.005.

Введение

В последнее время наблюдается тенденция к развитию и улучшению отечественных производств. Задача реализации прогрессивных технологических процессов изготовления/упрочнения быстро изнашиваемых деталей либо совершенствование уже существующих технологий на предприятиях становится все более актуальной. Соответственно, требования к техническим характеристикам выпускаемой продукции становятся все выше. Они должны быть конкурентоспособными по своим техническим параметрам, надежными и иметь низкую стоимость благодаря простой технологии производства.

Известно, что композитные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов обладают уникальными свойствами. Хромирование углеродного волокна позволяет повысить износостойкость, сопротивление высоким температурам и агрессивным средам. Карбид хрома среди карбидов переходных металлов IV, V, VI групп является самым стойким при высокотемпературном окислении. Покрытия карбидов тугоплавких металлов, полученные электрохимическими методами, имеют ряд преимуществ, таких как возможность получения равномерных покрытий на изделиях сложной формы, низкая пористость покрытий, высокая адгезия к подложке и т. д. [1–3].

Поэтому целью данной работы было определение оптимальных условий электрохимического синтеза карбида хрома в среде расплавленных солей на подложке из углеродных волокон марки «Карбопон-В-22».

Эксперимент

Для синтеза карбида хрома использовался метод бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительную подложку из углеродного волокна через расплавленную эквимольную смесь солей хлоридов натрия и калия NaCl-KCl, содержащую хлорид хрома CrCl₃. Фоновый расплав эквимольной смеси NaCl-KCl погружали в стеклогуглеродный тигель с другими компонентами системы — хлоридом хрома (CrCl₃) в количестве 20 мас. % от массы эквимольной смеси NaCl-KCl и металлическим хромом (Cr) в количестве 5 мас. % от эквимольной смеси NaCl-KCl.

Тигель погружался в герметичную реторту, в качестве которой выступал толстостенный стакан из нержавеющей стали с рубашкой охлаждения в верхней части. Реторту вакуумировали до остаточного давления менее 1,0 Па: сначала на холоде — при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагреве до температуры 100 и 200 °С. Далее реторту заполняли инертным газом (аргоном) и плавляли электролит. Перед началом синтеза расплав выдерживался при заданной температуре в течение 1–2 часов. После выдержки электролита при заданной температуре через технологическое отверстие в крышке реторты углеродное волокно погружали в расплав солей. Углеродное волокно погружалось в расплав в специальном держателе из вольфрама, закрепленном на молибденовом токоподводе. Время электрохимического синтеза варьировали от 1 до 16 часов.

Результаты и их обсуждения

В таком расплаве протекает реакция взаимодействия металла с собственной солью [4]:



где равновесие нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза [5]. Таким образом, хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr²⁺ в промежуточной степени окисления.

Механизм образования карбида хрома можно объяснить следующим образом: катионы в промежуточной степени окисления Cr²⁺ диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [6]:



Движущей силой реакций (2), (3), (4) и (5) является энергия карбидообразования ΔG. Образующиеся катионы Cr³⁺ диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы восстановленной формы Cr²⁺. Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

Результаты рентгенофазового анализа образцов углеродных волокон с различными продуктами электрохимического синтеза, полученных в разных условиях, представлены на рис. 1, 2.

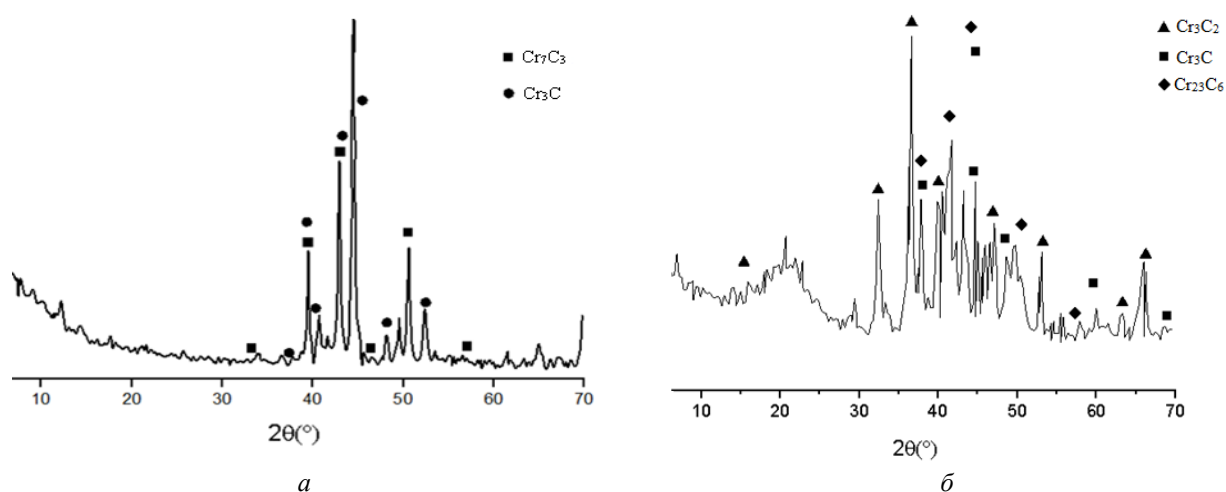


Рис. 1. Рентгенограмма покрытий карбидов хрома на углеродном волокне, полученных методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ при температуре 850 °С на протяжении 8 (а) и 12 (б) часов

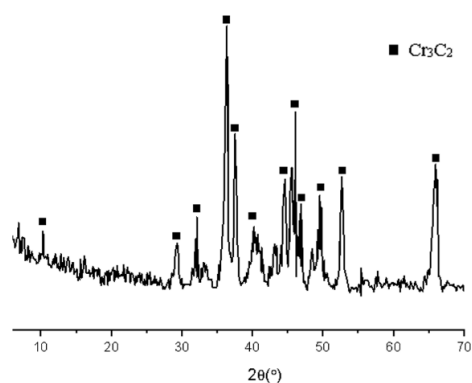


Рис. 2. Рентгенограмма покрытий карбидов хрома на углеродном волокне, полученных в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ методом бестокового переноса на протяжении 16 часов при температуре 850 °С

На рис. 3 представлены данные электронной сканирующей микроскопии покрытий карбидов хрома, синтезированных на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях. Как видно, волокна не срачиваются друг с другом, а покрытия карбидов хрома равномерно покрывают поверхность волокон.

Выводы

Получены покрытия карбидов хрома на углеродных волокнах различного фазового состава, который менялся в зависимости от времени выдержки образца в расплаве.

Продукты синтеза были исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

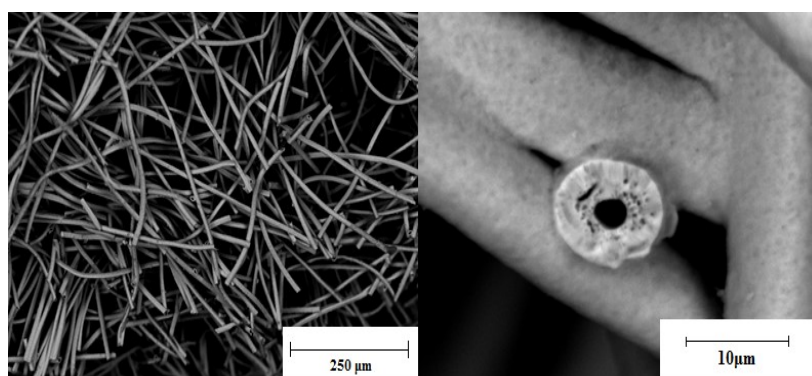


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон марки «Карбопон-В-22» с покрытиями карбида хрома, полученными бестоковым переносом в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ (20 мас. %)-Cr в течение 8 часов при температуре синтеза 850 °С

Список источников

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // *Coatings*. 2023. Vol. 13. P. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168. P. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts // *Proceedings of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015. P. 81.*
4. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
5. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Покрyтия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40, № 3. С. 426–432.
6. Кузнецов С. А., Стангрит П. Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // *Расплавы*. 1990. Т. 4, № 6. С. 100.

References

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A., Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application. *Coatings*, 2023, Vol. 13. pp. 352–378.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, Vol. 168, pp. 122501.
3. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Coatings and Crystals of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts. *Proceedings of 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology 10–14 June 2015. Shenyang, 2015, pp. 81.*
4. Pyushchenko N. G., Afinogenov A. I., Shchurov N. I. *Vzaimodejstvie metallov v ionnyh rasplavah* [Metal Interactions in Ionic Melts]. Moscow, Nauka, 1991, 176 p.
5. Stulov Y. V., Kuznetsov S. A. Pokrytiya uglerodistykh stalej karbidami hroma v solevykh rasplavah [Covering of carbon steels with chromium carbides in molten salts]. *Fizika i himiya stekla*. [Glass Physics and Chemistry], 2014, Vol. 40, No. 3, pp. 426–432. (In Russ.).
6. Kuznetsov S. A., Stangrit P. T. Ravnovesie mezhdru hromom i ego ionami v solevykh rasplavah hlorida natriya, kaliya i litiya [Equilibrium between chromium and its ions in sodium, potassium and lithium chloride molten salts]. *Rasplavy* [Melts], 1990, Vol. 4, No. 6, pp. 100. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Н. Грязнов — студент;

Д. С. Слесарев — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

A. N. Gryaznov — Graduate Student;

D. S. Slesarev — Graduate Student;

V. S. Dolmatov — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.7
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.006

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ФЛОТАЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АПАТИТА И КАЛЬЦИТА

Гульюзум Дамировна Кагарманова¹, Александр Васильевич Артемьев²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

²Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹gulakagarmanova29@gmail.com

²a.artemev@ksc.ru

Аннотация

Представлены сведения о зависимости суспензионного эффекта апатита и кальцита в присутствии ионов флотационной пульпы. Показана возможность использования результатов рН-метрии для описания поверхностных свойств апатита и кальцита.

Ключевые слова:

apatit, кальцит, суспензионный эффект, изoadсорбционное состояние поверхности

Благодарности:

авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам лаборатории флотационных реагентов и обогащения комплексных руд Горного института КНЦ РАН.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0003.

Для цитирования:

Кагарманова Г. Д., Артемьев А. В. Оценка влияния ионов флотационной пульпы на поверхностные свойства апатита и кальцита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.006.

Original article

EVALUATION OF THE EFFECT OF FLOTATION PULP IONS ON THE SURFACE PROPERTIES OF APATITE AND CALCITE

Gulyuzum D. Kagarmanova¹, Alexander V. Artemyev²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

²Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹gulakagarmanova29@gmail.com

²a.artemev@ksc.ru

Abstract

The dependences of the suspension effect of apatite and calcite in the presence of ions of flotation pulp are presented. The possibility of using the results of pH-metry to describe the surface properties of apatite and calcite is shown.

Keywords:

apatite, calcite, suspension effect, isoadsorption state of the surface

Acknowledgment:

The authors express their gratitude for the help in conducting experiments to the staff of the laboratory of flotation reagents and enrichment of complex ores of the Mining Institute of the KNC RAS.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0003.

For citation:

Kagarmanova G. D., Artemyev A. V. Evaluation of the effect of flotation pulp ions on the surface properties of Apatite and Calcite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.006.

Введение

Состояние поверхности минеральных частиц играет существенную роль в технологических процессах обогатительного производства — флотация, сгущение, водоподготовка и т. п. При флотации

в водной среде поверхность минерала заряжается за счет гидролиза и диссоциации поверхностных групп, селективной адсорбции определенных ионов из раствора. Для оценки и описания электрокинетических свойств минеральных частиц принято использовать величину ξ -потенциала, возникающего на границе скольжения дисперсных частиц [1–4]. На величину и знак ξ -потенциала влияют: рН, свойства минеральной поверхности, тип ионного обмена, концентрация ионов, диэлектрическая проницаемость раствора и температура, что объясняет большое количество различающихся данных [2, 4]. Кроме того, при сравнении результатов следует учитывать, с помощью какого метода был измерен ξ -потенциал.

Альтернативным способом для характеристики поверхности минералов можно рассматривать измерение суспензионного эффекта и определение точки изoadсорбционного состояния (ИАТ). Суспензионный эффект обусловлен той частью противоионов двойного электрического слоя, которые при разрушении ДЭС уходят вместе с частицами дисперсной фазы. Изоточка, полученная при рН-метрическом титровании, отвечает условию, когда гидролитическая адсорбция не происходит ($\Delta\text{pH} = 0$). Положение изоточки дает информацию о преобладании на поверхности центров основного ($\text{pH}_{\text{ИАТ}} > 7$) или кислотного ($\text{pH}_{\text{ИАТ}} < 7$) характера.

Традиционно рН-метрическое измерение суспензионного эффекта используют для определения изоэлектрической точки минералов, для которых потенциалопределяющими являются ионы H^+ и OH^- .

В настоящей работе рассмотрена возможность использования результатов оценки суспензионного эффекта для характеристики изменений поверхности апатита и кальцита под действием некоторых ионов флотационной пульпы.

Результаты исследований

Значение суспензионного эффекта определяли на образцах чистого апатита и кальцита, крупностью $-0,05$ мм. Методика измерения [5] заключалась в определении кислотности фильтратов суспензии двухчасового контакта с растворами электролита при различных начальных значениях рН. Для приготовления растворов использовали свежеперегнанную прокипяченную дистиллированную воду. Полученные зависимости СЭ (ΔpH) для апатита и кальцита представлены на рис. 1а и 2а, там же для сравнения приведены кривые зависимости от рН ξ -потенциала апатита и кальцита, имеющиеся в литературных источниках.

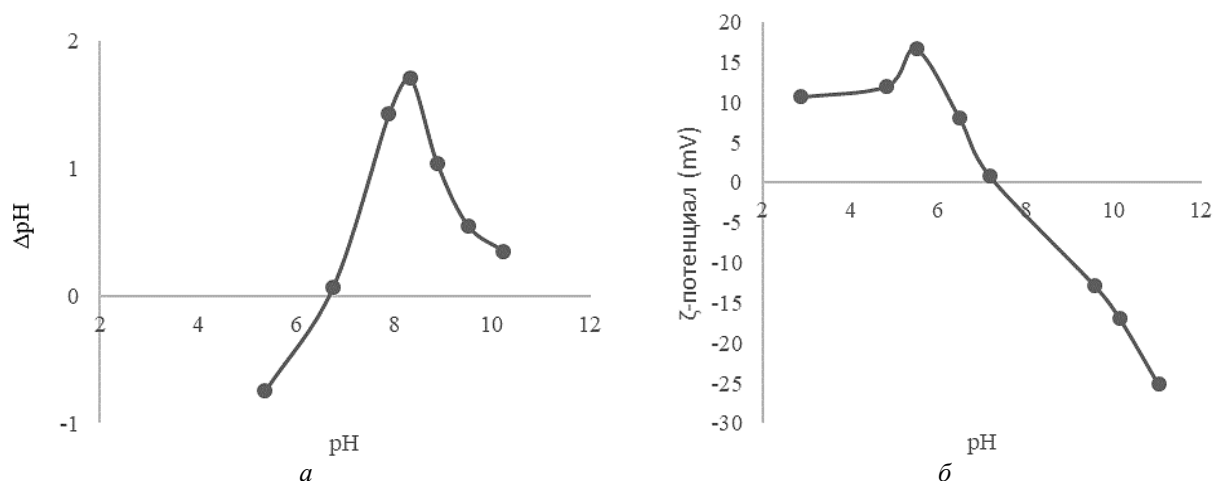


Рис. 1. Суспензионный эффект апатита (а) и ξ -потенциал синтетического гидроксиапатита (б) в зависимости от рН [4]

Согласно литературным данным [6], знак суспензионного эффекта противоположен знаку ξ -потенциала. Ионы H^+ и OH^- являются потенциалобразующими для рассматриваемых минералов, следовательно, оценка кислотно-основных свойств поверхности по данным измерения рН отражает

соотношение этих центров. Из графиков рис. 1 и 2 видно, что положение изоионных точек апатита и кальцита, полученных при измерении суспензионного эффекта, коррелирует с литературными данными. Поверхность апатита характеризуется небольшим избытком кислотных центров ($pH_{ИАТ} = 6,7$, рис. 1а), для кальцита свойственно значительное преобладание основных центров ($pH_{ИАТ} = 9,0$, рис. 2а). Гидролиз поверхностных ионов (рис. 3) объясняет знак суспензионного эффекта при погружении минерала в дистиллированную воду.

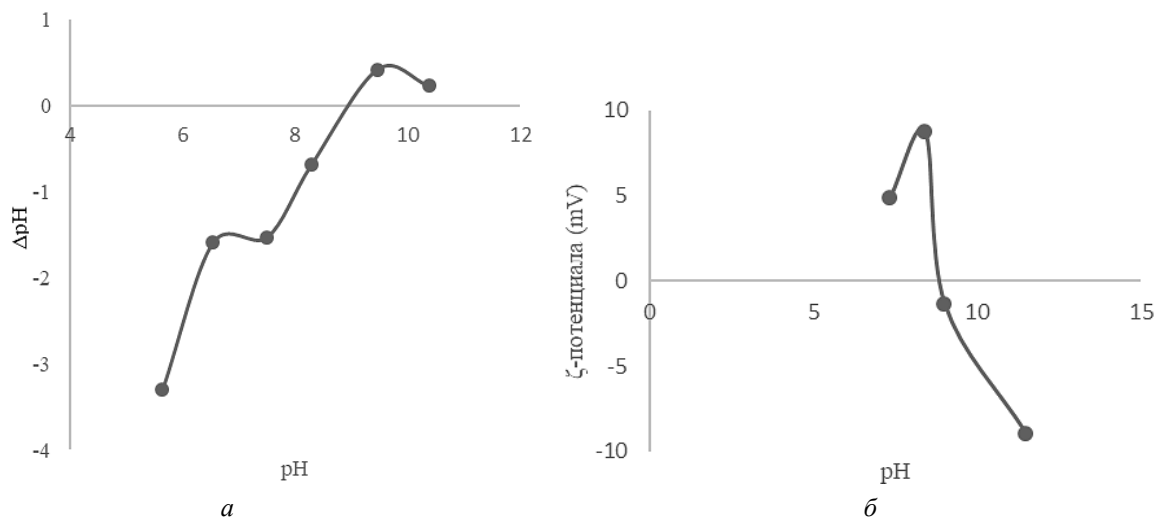


Рис. 2. Суспензионный эффект кальцита (а) и ζ -потенциал синтетического кальцита (б) в зависимости от pH [2]

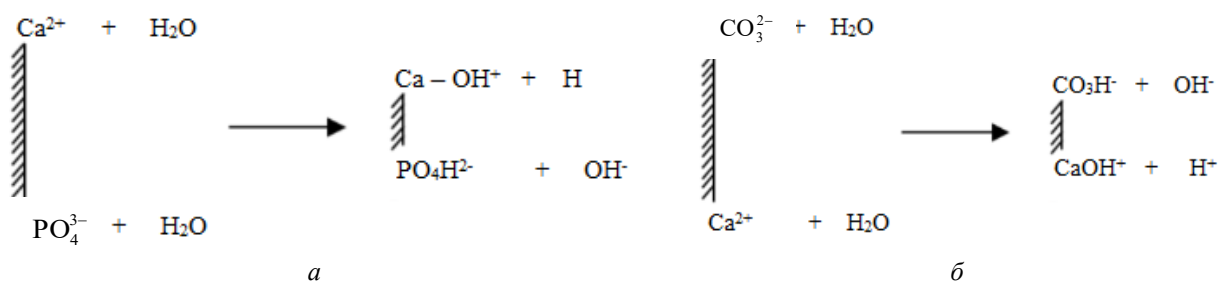


Рис. 3. Схема гидролиза ионов на поверхности апатита (а) и кальцита (б)

Известно, что кальцит является достаточно хорошо растворимым минералом, в результате чего в раствор переходят ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} , согласно чему, последние также считаются потенциалобразующими для кальцита, а значит, добавка их в жидкую фазу будет влиять на положение точки изoadсорбционного состояния и соотношение кислотно-основных центров на поверхности. На рис. 4 приведены результаты измерения суспензионного эффекта кальцита в присутствии ионов кальция и карбонат-ионов. Из данных рис. 4 видно: добавка в раствор ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} смещает положение изоточки в менее щелочную область, что свидетельствует об уменьшении количества основных центров на поверхности минерала, то есть ионы Ca^{2+} взаимодействуют с карбонатными ионами на поверхности, тем самым закрывают основной центр. Карбонат-ионы взаимодействуют с атомами кальция, и на поверхности появляются дополнительные центры с основными свойствами.

Для апатита потенциалобразующими ионами, помимо H^+ и OH^- , являются фосфат-ионы. На рис. 5 показаны зависимости СЭ апатита при добавлении в раствор гидрофосфата натрия. Последний выбран с учетом форм существования анионов фосфорной кислоты в зависимости от pH

раствора. Из данных рисунка следует, что при внесении гидрофосфат-ионов в раствор происходит их взаимодействие с катионами кальция, при этом на поверхности образуются дополнительные фосфатные группы, имеющие основной характер.

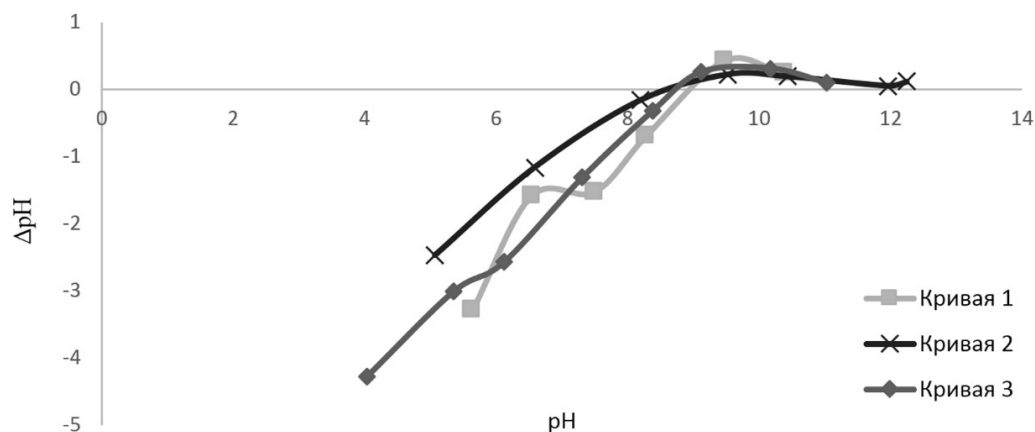


Рис. 4. Суспензионный эффект кальцита в присутствии ионов Ca^{2+} (40 мг/л) и CO_3^{2-} (40 мг/л).
Кривые: 1 — кальцит — дистиллированная вода; 2 — 40 мг/л CO_3^{2-} ; 3 — 40 мг/л Ca^{2+}

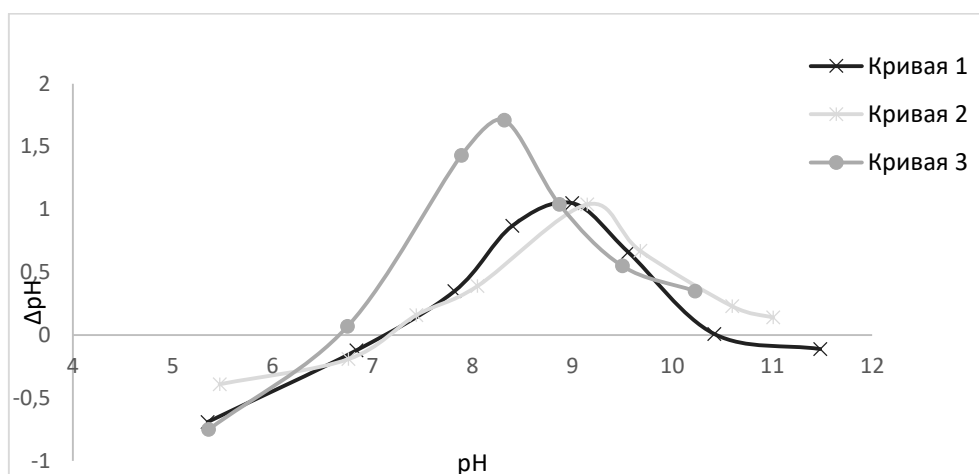


Рис. 5. Суспензионный эффект апатита в присутствии гидрофосфат-иона.
Кривые: 1, 2 — 50 и 100 мг/л HPO_4^{2-} соответственно; 3 — апатит — дистиллированная вода

Вывод

Измерение суспензионного эффекта можно использовать для оценки кислотно-основных свойств апатита и кальцита и характеризовать изменения поверхности под действием различных ионов.

Список источников

1. Amankonah J. O., Somasundaran P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite // *Colloids Surf.* 1985. Vol. 15. P. 335–353.
2. Al Mahrouqi D., Vinogradov J., Jackson M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. Vol. 240. P. 60–76. doi:10.1016/j.cis.2016.12.006.
3. Moulin P., Roques H. Zeta potential measurement of calcium carbonate // *J. Colloid and Interface Science.* 2003. Vol. 261. P. 115–126.

4. Somasundaran P., Wang Y.H.C. Surface chemical characteristics and adsorption properties of apatite // Adsorption on and Surface Chemistry of Hydroxyapatite / D.N. Misra (ed.). New York: Plenum Press, 1984. P. 129–149.
5. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел / К. В. Иконникова и др. Томск: НИ ТПУ, 2011. 85 с.
6. Чернобережский Ю. М. Об исследовании суспензионного эффекта и устойчивости дисперсных систем в связи с их электроповерхностными свойствами // Вестник ЛГУ. 1981. № 4. С. 60–62.

References

1. Amankonah J. O.; Somasundaran P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, 1985, Vol. 15, pp. 335–353.
2. Al Mahrouqi D., Vinogradov J., Jackson M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, Vol. 240, pp. 60–76. doi:10.1016/j.cis.2016.12.006.
3. Moulin P., Roques H. Zeta potential measurement of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 261, pp. 115–126.
4. Somasundaran P., Wang Y.H.C. Surface chemical characteristics and adsorption properties of apatite. *Adsorption on and Surface Chemistry of Hydroxyapatite*. New York, Plenum Press, 1984, pp. 129–149.
5. Ikonnikova K. V., Ikonnikova L. F., Minakova T. S., Sarkisov Yu. S. *Teoriya i praktika pH-metriceskogo opredeleniya kislотно-osnovnyh svojstv poverhnosti tverdyh tel* [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of the surface of solids]. Tomsk, NI TPU, 2011, 85 p.
6. Chernoberezhskij Yu. M. Ob issledovanii suspenzionnogo effekta i ustojchivosti dispersnyh sistem v svyazi s ih elektropoverhnostnymi svojstvami [On the study of the suspension effect and stability of dispersed systems in connection with their electrosurface properties]. *Vestnik LGU* [Bulletin of LSU], 1981, No. 4, pp. 60–62. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. Д. Кагарманова — студент;
А. В. Артемьев — научный сотрудник.

Information about the authors

G. D. Kagarmanova — Student;
A. V. Artemyev — Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 66.091:546.34'73:621.355
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007

СИНТЕЗ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КОМБИНИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ТВЕРДОФАЗНЫМ ОКОНЧАНИЕМ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Кирилл Александрович Кесарев¹, Роман Иванович Корнейков², Вадим Викторович Ефремов³

^{1,2,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

Аннотация

Синтезирован кобальтат лития (LiCoO₂) стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием. Новизна работы заключается в том, что окисление кобальта (Co²⁺→Co³⁺) проводится не длительной термообработкой или использованием дорогостоящих окислителей, а кислородом воздуха при барботации после осаждения гидроксида кобальта в среде гидроксида лития. На основании экспериментально полученных данных установлены оптимальные параметры синтеза и разработана принципиальная технологическая схема синтеза LiCoO₂ стехиометрического состава. Определены электрофизические свойства кобальтата лития (электронная, ионная проводимость) и физические свойства (размер частиц, удельная поверхность).

Ключевые слова:

кобальтат лития, термообработка, ионная проводимость, электронная проводимость, золь-гель и твердофазный методы, барботация, литийионные аккумуляторы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Кесарев, К. А., Корнейков Р. И., Ефремов В. В. Синтез кобальтата лития стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом с твердофазным окончанием без использования длительной высокотемпературной обработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 38–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007.

Original article

SYNTHESIS OF LITHIUM COBALT OXIDE OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION BY THE COMBINED SOL-GEL METHOD WITH SOLID STATE FINISHING WITHOUT USING LONG HIGH-TEMPERATURE TREATMENT

Kirill A. Kesarev¹, Roman I. Korneikov², Vadim V. Efremov³

^{1,2,3}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*keskirill@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0024-9282>*

²*r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>*

³*v.efremov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

Abstract

Lithium cobaltate (LiCoO₂) of stoichiometric composition was synthesized by an improved sol-gel method combined with a solid-state method. Originality of this paper is that, cobalt oxidation is used not by long-term high temperature treatment, but by bubbling with air oxygen (Co²⁺→Co³⁺) during sol-gel synthesis. A fundamental schematic diagram of the synthesis has been developed based on experimental results. The electrophysical properties of lithium cobaltate were determined (electronic ionic conductivity) and physical properties (particle size, specific surface area). The optimal synthesis parameters were established.

Keywords:

lithium cobaltate, heat treatment, ionic conductivity, electronic conductivity, sol-gel method, solid-state method, bubbling, lithium-ion batteries

Acknowledgment:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2020-0015.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Kesarev K. A., Korneikov R. I., Efremov V. V. Synthesis of lithium cobalt oxide of stoichiometric composition by the combined sol-gel method with solid state finishing without using long high-temperature treatment // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 38–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.007.

Введение

Литиевые источники тока используются практически во многих сферах — к примеру, медицина, электроника, космическая и военная техника [1], однако в некоторых отраслях — к примеру, производство и эксплуатация электромобилей — ограничена, так как запаса хода хватает на 200–300 км без подзарядки. В связи с чем проблема разработки литийионных аккумуляторов с более высокими характеристиками, такими как емкость, циклируемость, является актуальной на сегодняшний день. По данным Journal of Power Sources, наибольшее количество публикаций по литийионным аккумуляторам посвящено катодным материалам — 40 %, затем анодным — 21 %, прочие — 17 % [9]. Основные недостатки существующих катодных материалов — это низкая электронная и ионная проводимость, в связи с чем для повышения электрофизических характеристик применяются различные подходы: уменьшение размера частиц, допирование другими элементами и др.

В качестве катодного материала наиболее часто используется кобальтат лития, который на данный момент применяется в большинстве литийионных аккумуляторов. Он характеризуется достаточно высокой удельной емкостью 135–150 мА·ч/г при эксплуатации ЛИА в диапазоне напряжений 2,5–4,3 В, циклируемость 500–1000 циклов [2]. Структура гексагонального LiCoO_2 состоит из слоев CoO_2 , которые образованы связанными между собой октаэдрами CoO_6 и разделены слоями ионов лития с октаэдрической координацией [2].

В литературе приведено много работ по исследованию материалов на основе LiCoO_2 , полученного твердофазным и золь-гель методами, синтезом с применением механохимической обработки и синтезом в микроволновой печи и др. [2]. Большинство методик энергозатратны, например, термообработка при наиболее распространенном твердофазном синтезе длится порядка 24–48 часов [3], к тому же твердофазный метод не обеспечивает необходимой дисперсности, что ухудшает качество продукта.

Другие подходы, к примеру метод соосаждения [4], требуют применения органических кислот, органических растворителей, например, тетрагидрофурана. Золь-гель метод устраняет недостатки указанных подходов, в частности твердофазного метода, обеспечивает высокую дисперсность, однако все равно требует длительности температурной обработки для окисления кобальта порядка 7 часов при температуре 700 °С в воздушной атмосфере [5].

В связи с этим цель работы — это получение кобальтата лития стехиометрического состава более простым методом, чтобы исключить длительную высокотемпературную обработку, что, в свою очередь, позволит снизить энергозатраты и обеспечит более высокую дисперсность целевого продукта, а также поможет определить физические параметры и изучить электрофизические свойства синтезированных соединений.

Экспериментальная часть

Для синтеза целевых продуктов в работе использовались растворы заданной концентрации, приготовленные из реактивов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ИМП), $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» (ГОСТ 4525-77). К раствору

гидроксида лития, взятого в 10-кратном мольном избытке, вводили кобальтсодержащий раствор при интенсивном перемешивании, нагреве (температура 90 °С) и барботировании воздухом.

При барботировании происходит постепенное окисление кислородом воздуха [6] кобальта (+2) до кобальта (+3), тем самым формируется в данной среде $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Гидроксид кобальта (III) подвергается частичной дегидратации при нагревании, и образуется прекурсор оксогидроксида кобальта $\text{CoO}(\text{OH})$ по уравнению



При взаимодействии амфотерного оксогидроксида кобальта с гидроксидом лития происходит замещение протонов гидроксидных групп на катионы Li^+ с образованием CoOOLi , однако полного замещения не происходит [7]. Поэтому после первой стадии синтеза осуществляли упаривание, прокаливание (при температуре 500 °С в течение 1,5 часов). В результате формируется целевой продукт — кобальтат лития стехиометрического состава. Но вместе целевым продуктом присутствует карбонат лития, образованный при карбонизации гидроксида лития при высоких температурах. Поэтому осуществляли отмывку от маточного электролита. В результате был получен монофазный кобальтат лития, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1), который выполнялся на дифрактометре Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором, λ — длина волны монохроматического рентгеновского излучения 1,54 Å. Фазы идентифицировали по базе (база дифракционных данных PDF 4 + 2021).

Кроме того, данные РФА были подтверждены результатами химического анализа синтезированного материала; сам анализ осуществляли, используя масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-e, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000: Li_2O — 15,24 %, Co_2O_3 — 84,72 %.

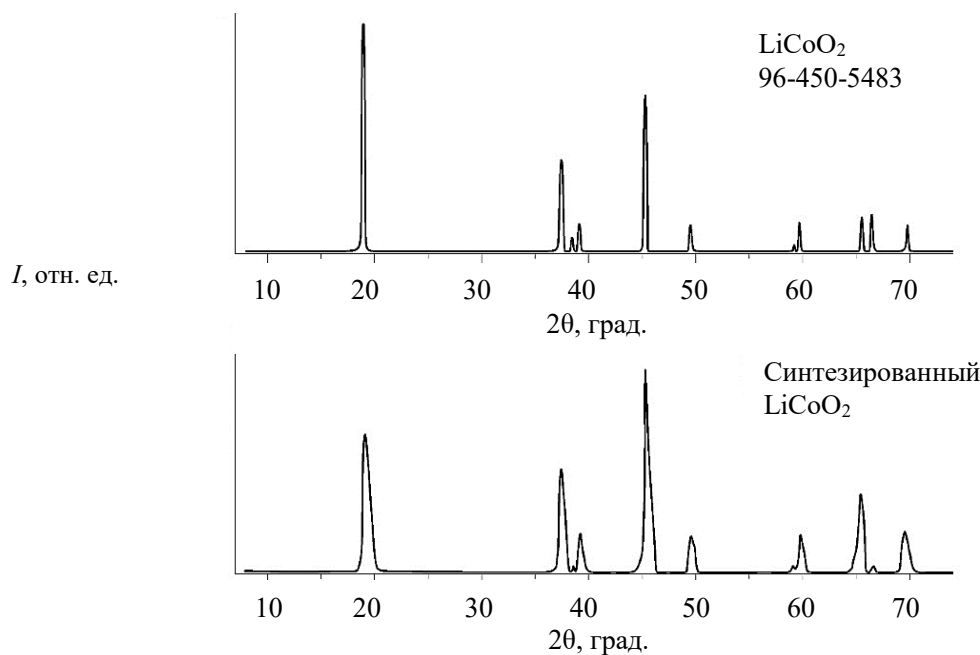


Рис. 1. Рентгенограмма LiCoO_2 стехиометрического состава

По экспериментально найденным результатам разработана принципиальная технологическая схема получения монофазного LiCoO_2 стехиометрического состава (рис. 2).

В работе определены и изучены физические параметры образцов кобальтата лития.

Для анализа микроструктуры частиц синтезированных порошков LiCoO_2 использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Germany).

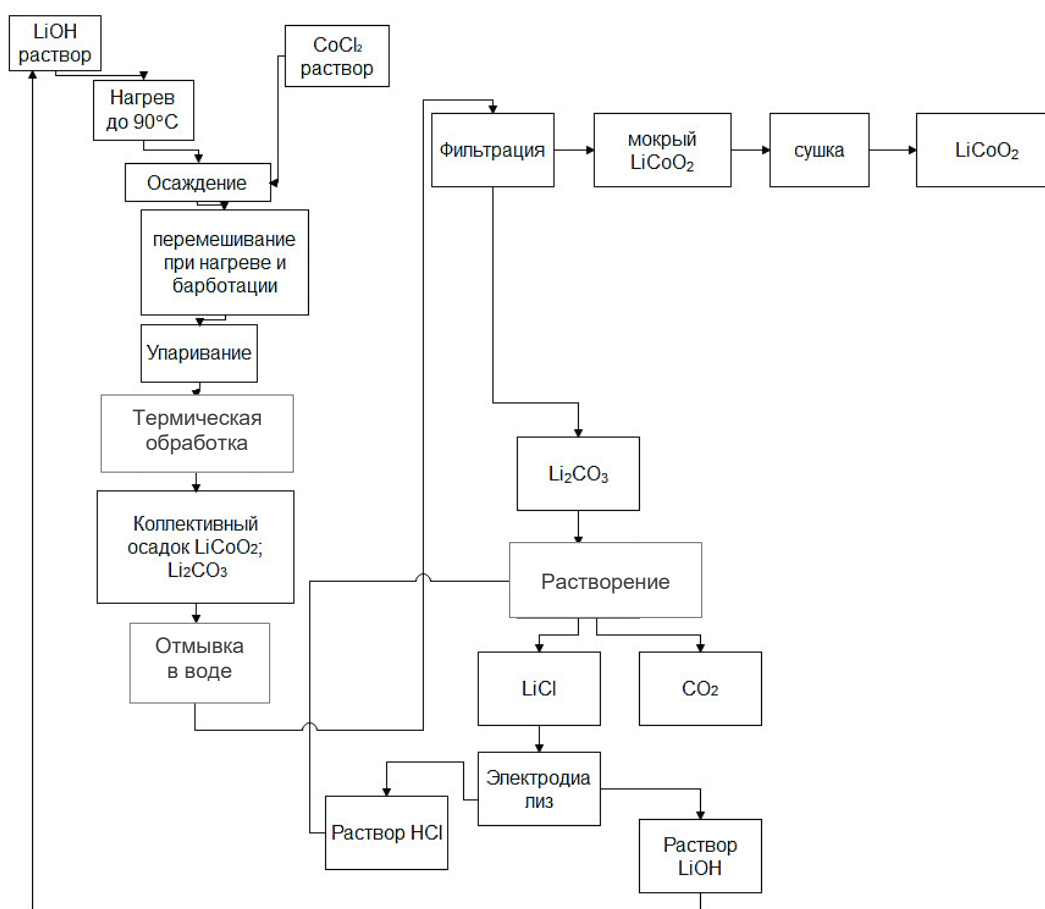


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения монофазного кобальтата лития стехиометрического состава. Обработка в программе Wonder EdrawMax V. 12.0

Удельную поверхность (S , г/м²) измеряли методом Брунауэра — Эммета — Теллера (BET) по низкотемпературной адсорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micromeritics, USA).

Средний размер частиц образцов, прокаленных при различной температуре, вычисляли по формуле Дебая — Шеррера в приближении, что частицы сферические:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где d — средний размер кристаллов; k — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувывоте (в радианах); Θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Ширину рефлекса на полувывоте (в радианах) рассчитывали в программном обеспечении Shimadzu (Япония) LabX XRD-6000с. Для расчета размера частиц по формуле Дебая — Шеррера принимали $K = 0,9$, $\lambda = 0,154 \text{ \AA}$ (медный анод).

Для дальнейших электрофизических исследований из синтезированных порошков изготавливались таблетки с помощью прессформы и гидравлического пресса при давлении 1 т/см² и спекались при температуре 800 °С в течение 1 часа.

Электрофизические свойства исследовались импедансметром Solartron-1260 (AMETEK, Inc. (NYSE:AME), Solartron analytical, USA/UK) в диапазоне частот 0,1–10⁷ Гц. Electroды на плоской

поверхности образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор. Метод обработки данных позволяет исключить вклад поляризационных эффектов (образование двойного электрического слоя) в измеряемые параметры [8] и корректно рассчитать значения статической удельной проводимости исследуемого объекта.

Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены SEM-изображения кобальтата лития при разном увеличении, виден большой разброс частиц по размерам. По данным SEM-изображений можно предположить, что частицы имеют микронный диапазон порядка 1–30 мкм, однако рассчитанный размер частиц по формуле Дебая — Шеррера имеет нанометровый диапазон 50–600 нм. Данное расхождение происходит из-за того, что частицы образуют агломераты из более мелких частиц. Формула Дебая — Шеррера дает размер первичных кристаллитов, то есть размер блоков из которых состоит кристалл. Для установления истинных размеров необходим микроскоп с высокой разрешающей способностью.

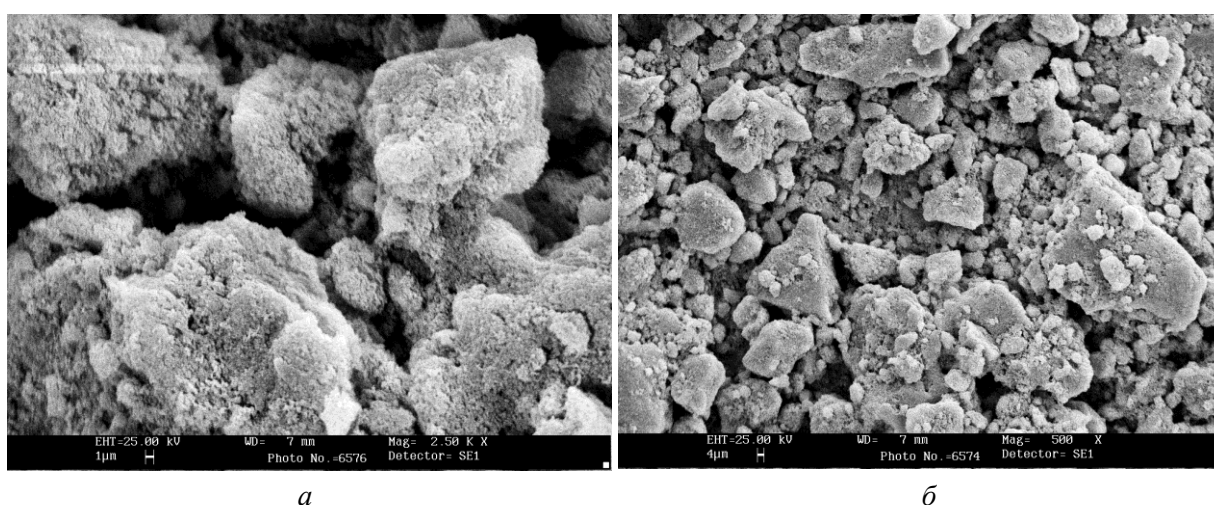


Рис. 4. SEM-изображения микроструктуры LiCoO₂, полученные при различном увеличении

С увеличением температуры уменьшается удельная поверхность и происходит укрупнение частиц. В табл. 1 представлены физические параметры образцов кобальтата лития, прокаленных при разных температурах.

Таблица 1

Физические характеристики образцов кобальтата лития

Номер образца	Термообработка, °С	Характеристика LiCoO ₂	
		удельная поверхность, м ² /г	средний размер частиц, нм
1	500	22,09	54
2	800	1,97	602

Электронная и ионная проводимость кобальтата лития (LiCoO₂)

При сравнении значений (табл. 2) видно, что собственная удельная ионная проводимость σ_{sv} LiCoO₂, прокаленного при температуре 500 °С, существенно выше (на два порядка), нежели LiCoO₂, прокаленного при температуре 800 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение температуры прокаливания оказывает существенное влияние на собственную ионную проводимость LiCoO₂ вследствие процессов перекристаллизации и увеличения среднего размера зерна. Температура

термообработки кобальтата лития практически не оказала никакого влияния на частотно-независимую проводимость σ_0 (табл. 2). Величину σ_0 мы связываем с электронной проводимостью, равные значения которой в пересчете на удельную закономерны, поскольку состав образцов LiCoO_2 одинаков (стехиометрический), а небольшое расхождение в величине σ_0 связано как с погрешностью приборов в проводимом эксперименте, так и с методикой обработки результатов измерений.

Таблица 2

Электрофизические характеристики образцов кобальтата лития, полученные при комнатной температуре

Номер образца	R_0 , Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	σ_0 , См/м	σ_{sv} , См/м	σ_{dl} , См/м
1	295	1900	3670	0,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-3}$
2	190	142200	5430000	0,118	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

Заключение

Синтезирован кобальтат лития (LiCoO_2) стехиометрического состава комбинированным золь-гель методом совместно с твердофазным окончанием. Определены оптимальные условия синтеза (окисление кобальта кислородом воздуха при барботировании суспензии, время температурной обработки — 1,5 часа, температура — 500 °С, отношение Li:Co — 10:1, параметры гидродинамической отмывки коллективного осадка (LiCoO_2 ; Li_2CO_3) в воде при соотношении жидкой и твердой фаз (Ж:Т = 100), способствующие получению высокодисперсного продукта.

Предлагаемый подход не только снижает энергозатраты при получении целевого материала без использования дорогостоящих окислителей, но и является малоотходным. Раствор карбоната лития, который образуется после отмывки кобальтата лития от маточного электролита, обрабатывается хлороводородной кислотой, раствор хлорида лития направляется на электродиализ, а полученные растворы гидроксида лития и хлороводородной кислоты могут использоваться повторно. Благодаря такому подходу длительная температурная обработка не требуется, окисление кобальта происходит до формирования прекурсора CoOOH .

На основании экспериментально полученных данных разработана принципиальная технологическая схема получения кобальтата лития стехиометрического состава с хорошо развитой удельной поверхностью.

Методом импеданс-спектроскопии были проведены электрофизические исследования LiCoO_2 . Обнаружено, что три механизма проводимости вносят свой вклад в электропроводность: частотно-независимый (электронная) σ_0 , собственная ионная проводимость σ_{sv} и ионный транспорт на границе электрод — ионный проводник σ_{dl} .

Определены значения удельных частотно-независимой и собственной ионной проводимости LiCoO_2 . Установлено, что повышение температуры прокаливания исходного образца уменьшает величину собственной ионной проводимости кобальтата лития, при этом значения электронной проводимости не меняются.

Список источников

1. Перспективные электродные материалы литиевых источников тока / И. А. Пуцылов [и др.]. М.: Спутник+, 2015. 88 с.
2. Махонина Е. В., Первов В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литийионных аккумуляторов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1087.
3. Solid state synthesis of ultrafine- LiCoO_2 by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining / Y. Xuanye [et al.] // Solid State Ionics. 2016. Vol. 289. P. 159–167.
4. Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M. LiCoO_2 submicrons particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid // J. Power Sources. 2003. No. 1. P. 118–124.
5. Aziz N. A., Abdullah T. K., Mohamad A. A. Synthesis of LiCoO_2 prepared by sol-gel method // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 19. P. 861–864.

6. Дзудцова Д. Д., Бестаева Л. Б. Окислительно-восстановительные реакции. М.: Дрофа, 2005. 318 с.
7. Трапезникова Е. С., Корнейков Р. И. Синтез кобальтата лития как катодного материала для литийионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1 (3). С. 383–388.
8. Tsai Y. T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7, No. 2. P. 129–139.
9. Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литийионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 1. С. 3–11.

References

1. Putsylov I. A., Smirnov K. S., Egorov A. M., Smirnov S. E. *Perspektivnye elektrodnye materialy litievykh istochnikov toka* [Promising electrode materials lithium power sources]. Moscow, Izdatel'stvo Sputnik+, 2015. 88 p.
2. Mahonina E. V., Pervov V. C., Dubacova V. C. Oksidnye materialy polozhit'nogo elektroda litij-ionnykh akkumulyatorov [Oxide materials of the positive electrode of lithium-ion batteries]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 2004, Vol. 73, No. 10, pp. 1075–1087. (In Russ.).
3. Xuanye Y., Hongge Y., Jihua C., Mao H., Feng X., Zhengfu Z., Hongmei X. Solid State synthesis of ultrafine-LiCoO₂ by enhanced thermal decomposition of carbonate precursors followed by double-calcining. *Solid State Ionics*, 2006, Vol. 289, pp. 159–167.
4. Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M. LiCoO₂ submicrons particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid. *Journal of Power Sources*, 2003, Vol. 124, pp. 118–123.
5. Aziz N. A., Abdullah T. K., Mohamad A. A. Synthesis of LiCoO₂ prepared by sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 2016, Vol. 19, pp. 861–864.
6. Dзудцова Д. Д., Бестаева Л. Б. *Okislitel'no-vosstanovitel'nye reakcii* [Redox reactions]. Moscow, Drofa, 2005, 318 p.
7. Трапезникова Е. С., Корнейков Р. И. Синтез кобальтата лития как катодного материала для литийионных аккумуляторов [Synthesis of lithium cobalt oxide as a cathode material for lithium-ion batteries]. *Trudy Kolskogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre], 2019, Vol. 10, No. 1, pp. 383–388. (In Russ.).
8. Tsai Y. T., Whitmore D. H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes. *Solid state Ionics*, 1982, Vol. 7, No. 2, pp. 129–139.
9. Tarnopolskiy V. A. Nekotorye tendencii usovershenstvovaniya katodnykh materialov dlya litij ionnykh akkumulyatorov [Some trends in the improvement of cathode materials for lithium-ion batteries]. *Elektrohimicheskaya energetika* [Electrochemical energy], 2008, Vol. 8, No. 1, pp. 3–11. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Кесарев — инженер-исследователь;
Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Kesarev — Research Engineer;
R. I. Korneikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
V. V. Efremov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.653.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

О. Г. Кузнецова¹, А. М. Левин², М. А. Севостьянов³, В. Г. Леонтьев⁴, О. М. Левчук⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Ольга Геннадьевна Кузнецова, olyakolya@mail.ru

Аннотация

Исследовано электрохимическое поведение отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама типа ВР (мас. %: W — 80–95, Re — 5–20) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М с использованием метода линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме и потенциостатического электролиза. Проведено разделение вольфрама и рения из полученного электролита путем кристаллизации паравольфрамата аммония и концентрирования рения в маточном растворе. Предложена принципиальная технологическая схема переработки ренийсодержащих вольфрамовых сплавов.

Ключевые слова:

сплавы вольфрам-рений, электролиз, рений, вольфрам, карбонат аммония, паравольфрамат аммония, ПВА, перренат аммония, ПРА

Финансирование:

государственное задание № 075-01176-23-00.

Для цитирования:

Электрохимическая переработка отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама в аммиачно-карбонатных растворах / О. Г. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008.

Original article

ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF RHENIUM-CONTAINING TUNGSTEN ALLOYS WASTE IN AMMONIA-CARBONATE SOLUTIONS

O. G. Kuznetsova¹, A. M. Levin², M. A. Sevostyanov³, V. G. Leontiev⁴, O. M. Levchuk⁵

^{1–5}A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author: Olga G. Kuznetsova, olyakolya@mail.ru

Abstract

The electrochemical behavior of rhenium-containing tungsten alloys waste of the type WRe (wt. %: W — 80–95, Re — 5–20) in a solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 M was studied using the method of linear voltammetry in potentiodynamic mode and potentiostatic electrolysis. Separation of tungsten and rhenium from the resulting electrolyte was carried out by crystallization of ammonium paratungstate and concentration of rhenium in the mother liquor. A basic technological scheme for the processing of rhenium-containing tungsten alloys is proposed.

Keywords:

tungsten-rhenium alloys, electrolysis, rhenium, tungsten, ammonium carbonate, ammonium paratungstate, APT, ammonium perrenate, APR

Financing:

State assignment No. 075-01176-23-00.

For citation:

Electrochemical processing of rhenium-containing tungsten alloys waste in ammonia-carbonate solutions / O. G. Kuznetsova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008.

Рений и вольфрам — стратегически важные металлы, необходимость повышения степени рециркуляции которых требует разработки и организации эффективных, экологически безопасных процессов, а также дополнительного вовлечения в переработку различных видов техногенных вольфрам- и ренийсодержащих отходов, при этом рений представляет собой особую ценность, поскольку Россия не имеет промышленных освоенных рениевых месторождений [1–3].

Наибольшую степень рециркуляции рения (до 80 %) обеспечивает переработка суперсплавов типа ЖС, а вольфрама (до 75 %) — регенерация металла из скрапа твердых и тяжелых вольфрамовых сплавов [1, 4]. Однако существующие показатели имеют значительный потенциал к увеличению за счет вовлечения в переработку менее распространенных сплавов, таких как сплавы вольфрам-рений (ВР), на которые в совокупности со сплавами молибден-рений расходуется приблизительно до 10 % годового мирового потребления рения [5, 6]. В сплавах вольфрам-рений может содержаться от 3 до 26 мас. % рения, при этом их производство сопровождается значительным количеством отходов [7, 8].

Традиционная пирометаллургическая переработка сплавов на основе вольфрама малопригодна к ренийсодержащим материалам из-за потерь чрезвычайно ценного рения [9], в связи с чем создание технологических схем переработки ренийсодержащих вольфрамовых сплавов, основанных на гидрометаллургических процессах, в полной мере отвечает целям увеличения эффективности рециклирования ценных компонентов и повышения экологической безопасности производства. Применительно к трудноизмельчаемым вольфрам-рениевым сплавам целесообразно использовать электрохимические методы, отличающиеся универсальностью, связанной с возможностью перерабатывать техногенные отходы вне зависимости от их формы и крупности [3, 10].

Анодное поведение сплавов ВР-20 (мас. %: W — 80, Re — 20) и ВР-5 (мас. %: W — 95, Re — 5) было изучено методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. Сплавы ВР использовали в качестве рабочего электрода. Измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противэлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Исследования проводили в растворе карбоната аммония 0,5–1,5 М. Температура раствора, поддерживаемая с помощью термостата ТW2-02, составляла 20 °С.

Исследование скорости растворения отходов сплава ВР, выхода по току и удельного расхода электроэнергии проводили в гальваностатическом режиме в растворе карбоната аммония 1,0 М с использованием стеклографитового противэлектродом, при температуре 20 °С. Отходы проволоки сплавов ВР плотно скручивали в виде цилиндрического жгута и использовали в качестве анода. Скорость растворения сплава определяли по геометрической площади электрода, изготовленного из отходов сплава ВР. Насыщенный вольфрамом и рением электролит упаривали при 90 °С и охлаждали при комнатной температуре, процесс сопровождался кристаллизацией солевого осадка.

Содержание вольфрама и рения в электролите, маточном растворе кристаллизации солевого осадка и промывных водах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой (Optical Emission Spectrometer "Optima 5300 DV").

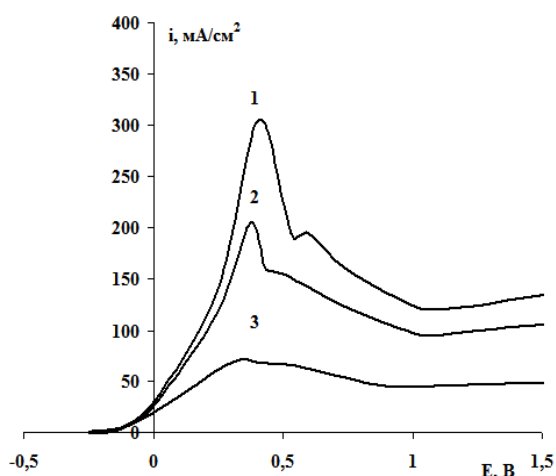


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава ВР-20 в растворах карбоната аммония концентрацией: 1 — 1,5 М; 2 — 1,0 М; 3 — 0,5 М

Содержание вольфрама и рения в солевом осадке определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, используя волнодисперсный спектрометр BRUKERS8 Tiger последовательного типа (серия 2).

Солевой осадок исследовали методом синхронного дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГ) с использованием установки STA 409 PC NETZSCH. Анализы образцов проводили в алундовых (Al_2O_3) тиглях с навеской 150–250 мг. Опыты вели в протоке воздуха с расходом 50 мл/мин, обеспечивая окислительную атмосферу в печи. Во всех опытах нагрев проводили от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 град/мин.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые сплава вольфрам-

рений на примере сплава ВР-20 в растворах карбоната аммония (0,5–1,5 М). Видно, что процесс анодного окисления сплава начинается при потенциале около $-0,25$ В и его скорость повышается с ростом концентрации карбоната аммония до величины анодной плотности тока примерно 300 мА/см² при электродном потенциале приблизительно $+0,4$ В (см. рис. 1, кривая 1).

Близкие закономерности наблюдались и для индивидуального вольфрама [9], однако, в отличие от последнего, присутствие рения в сплаве вызывает протекание пассивационных процессов при дальнейшем смещении потенциала электрода в электроположительную область, а также появление второго максимума в интервале потенциалов $+0,5\dots+0,6$ В.

По результатам проведенных исследований процесса анодной поляризации сплавов вольфрамовых рений в растворах карбоната аммония было установлено, что увеличение концентрации последнего с 0,5 до 1,5 М пятикратно интенсифицирует растворение материала. При этом изменение содержания рения в сплавах от 5 до 20 мас. % приводит к изменению величины максимальной анодной плотности сплава не более чем на 15 %.

Важно отметить, что при концентрации карбоната аммония в электролите 1,5 М достижение высоких концентраций вольфрама и рения в растворе невозможно в связи со снижением растворимости соответствующих солей металлов. Таким образом, дальнейшее исследование процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР проводили при концентрации карбоната аммония 1,0 М, которая, помимо существенной скорости процесса (см. рис. 1, кривая 2), обеспечивает достаточную электропроводность электролита [9].

Было изучено влияние плотности постоянного тока (от 150 до 700 мА/см²) на выход по току отходов сплава ВР, скорость растворения и удельный расход электроэнергии в растворе карбоната аммония 1,0 М. В оптимальном режиме, отвечающем плотности тока 600 мА/см², были достигнуты максимальные скорость растворения (~ 600 мг/см²ч) и выход по току (~ 100 %) при минимальном расходе электроэнергии (~ 5 кВт·ч/кг).

Полученные данные были использованы для исследования процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР в накопительном режиме. Процесс проводили до начала образования солевого осадка на дне электролизной ванны. Была достигнута концентрация вольфрама и рения в электролите 83 и 4,3 г/л соответственно. Электролит был упарен до полного отсутствия запаха аммиака (рН 7–7,2), при охлаждении раствора был получен солевой осадок, отделенный от маточного раствора фильтрацией.

Солевой осадок после промывки исследовали методом ДТА и ТГ. На основе сравнения ТГ-ДТА температурных зависимостей образцов солевого осадка с образцами паравольфрамата аммония и перрената аммония чистотой «х.ч.» было выявлено, что солевой осадок представляет собой паравольфрамаат аммония, в котором присутствует лишь следовое содержание перрената аммония. Полученные данные были подтверждены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Было определено, что содержание рения в солевом остатке составило 0,043 мас. %.

Маточный раствор, образованный при кристаллизации солевого осадка, был исследован на содержание вольфрама и рения. Было установлено концентрирование рения в маточном растворе с его содержанием 7,2 г/л, вольфрама — 9,5 г/л.

На основании полученных результатов предлагается принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава ВР в аммиачно-карбонатных растворах (рис. 2).

В процессе электрохимического растворения отходов сплава ВР компоненты сплава переходят в раствор. В результате упаривания и кристаллизации электролита основная часть вольфрама осаждается в виде паравольфрамата аммония, при этом происходит разложение карбоната аммония с выделением аммиака и диоксида углерода.

Рений концентрируется в маточном растворе упаривания и кристаллизации, в который переходит также приблизительно 5 % вольфрама. После доизвлечения вольфрама из маточного раствора (рекомендованным на рис. 2 методом) проводят осаждение перрената аммония.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава ВР в аммиачно-карбонатных растворах

Список источников

1. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources / L. Shen [et al.] // Minerals Eng. 2021. Vol. 161 (8). P. 106719.
2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Current share, economic limitations, technologies and future potential // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2021. Vol. 98. P. 105546.
3. Electrical conductivity of ammonium perhenate solutions and the calculation of its activation energy / O. G. Kuznetsova [et al.] // Russian Metallurgy. 2022. No. 9. P. 948–953.
4. Hool A., van Nielen S., Schrijvers D., Ganzeboom S. How companies improve critical raw material circularity: 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality) // Miner. Econom. 2022. Vol. 35. P. 325–335.
5. Henkens M., Biermann F., Driessen P. Mineral resources governance: A call for the establishment of an International Competence Center on Mineral Resources Management // Resources, Conservation & Recycling. 2019. Vol. 141. P. 255–263.
6. John D. A., Seal R. R., Polyak D. E. Rhenium, Chapter P of Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply // U.S. Geological Survey Professional paper. 2017. Vol. 1802. P. P1–P49.
7. Singh Guar R.P., Wolfe T. A., Braymiller S. A. Recycling of rhenium-containing wire scrap // Int. J. Refract. Met. and Hard Mater. 2015. Vol. 50. P. 79–85.
8. Recycling of rhenium from W-Re-alloyed scraps by a pyrometallurgical method / D. Xu [et al.] // J. Sustainable Metallurgy. 2022. Vol. 8. P. 148–155.
9. Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония / О. Г. Кузнецова [и др.] // Металлы. 2023. № 1. С. 9–15.
10. Improved electro dialysis synthesis of perhenic acid from the electrolytes of processing the wastes of tungsten-rhenium alloys / O. G. Kuznetsova [et al.] // Russian Metallurgy (Metalls). 2020. No. 1. P. 71–76.

References

1. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. Minerals Engineering, 2021, Vol. 161 (8), pp. 106719.

2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Current share, economic limitations, technologies and future potential. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, Vol. 98, pp. 105546.
3. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Tsybin O. I., Bol'shikh A. O., Leont'ev V. G. Electrical conductivity of ammonium perrhenate solutions and the calculation of its activation energy. *Russian Metallurgy*, 2022, No. 9, pp. 948–953.
4. Hool A., van Nielen S., Schrijvers D., Ganzeboom S. How companies improve critical raw material circularity: 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality). *Mineral Economics*, 2022, Vol. 35, pp. 325–335.
5. Henkens M., Biermann F., Driessen P. Mineral resources governance: A call for the establishment of an International Competence Center on Mineral Resources Management. *Resources, Conservation & Recycling*, 2019, Vol. 141, pp. 255–263.
6. John D. A., Seal R. R., Polyak D. E. Rhenium, Chapter P of Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply. U.S. Geological Survey Professional paper, 2017, Vol. 1802, pp. 1–49.
7. Singh Guar R. P., Wolfe T. A., Braymiller S. A. Recycling of rhenium-containing wire scrap. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, Vol. 50, pp. 79–85.
8. Xu D., Zheng S., Chen P., Wei B., Zhang J., Cheng J. Recycling of rhenium from W-Re-alloyed scraps by a pyrometallurgical method. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, Vol. 8, pp. 148–155.
9. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Konushkin S. V., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Elektrohimicheskaya pererabotka othodov tyazholih volframovih splavov v rastvorah karbonata ammonia [Electrochemical processing of waste heavy tungsten alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally* [Metals], 2023, No. 1, pp. 9–15. (In Russ.).
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O., Bolshikh M. A. Improved electrolysis synthesis of perhenic acid from the electrolytes of processing the wastes of tungsten-rhenium alloys. *Russian Metallurgy*, 2020, No. 1, pp. 71–76.

Информация об авторах

Ольга Геннадьевна Кузнецова — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник, olyakolya@mail.ru;
Александр Михайлович Левин — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, levin@deda.ru;
Михаил Анатольевич Севостьянов — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, smakp@mail.ru;
Владимир Гильевич Леонтьев — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, leontiev_v_g@mail.ru;
Оксана Михайловна Левчук — кандидат технических наук; старший научный сотрудник, grachi.2005@gmail.com.

Information about the authors

Olga G. Kuznetsova — PhD (Engineering), Leading Researcher, olyakolya@mail.ru;
Alexander M. Levin — PhD (Engineering), Leading Researcher, levin@deda.ru;
Mikhail A. Sevostyanov — PhD (Engineering), Leading Researcher, smakp@mail.ru;
Vladimir G. Leontiev — PhD (Phys. and Math.), Leading Researcher, leontiev_v_g@mail.ru;
Oksana M. Levchuk — PhD (Engineering), Senior Researcher, grachi.2005@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 546.64:546.832:54.31:53.091
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГАФНАТА ИТТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Олег Алексеевич Кузьменков¹, Александр Михайлович Калинин²

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

¹*oleg.kuzmenkov@list.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Аннотация

Изучены процессы, протекающие в ходе синтеза гафната иттрия $Y_2Hf_2O_7$ твердофазным методом с применением механоактивации. Механоактивация стехиометрической смеси оксидов иттрия и гафния проводилась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. По данным ИК-спектроскопии установлено протекание процессов гидратации и карбонизации образцов в ходе механоактивации за счет поглощения влаги и углекислого газа воздуха. Установлена температура дегидратации и декарбонизации при термообработке механоактивированной смеси оксидов. С помощью рентгенофазового анализа показано, что при прокаливании механоактивированной смеси оксидов образуется $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита. По методу Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов гафната иттрия, которые составили 22 и 94 нм для образцов, прокаленных в течение 3 часов при температуре 1100 и 1200 °С соответственно.

Ключевые слова:

гафнат иттрия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

Для цитирования:

Кузьменков О. А., Калинин А. М. Твердофазный синтез нанокристаллического гафната иттрия с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009.

Original article

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE YTTRIUM HAFNATE USING MECHANICAL ACTIVATION

Oleg A. Kuzmenkov¹, Aleksandr M. Kalinkin²

^{1,2}*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*oleg.kuzmenkov@list.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Abstract

The processes occurring during the synthesis of yttrium hafnate $Y_2Hf_2O_7$ by solid-phase method using mechanical activation were studied. Mechanoactivation of stoichiometric mixture of yttrium and hafnium oxides was carried out in a laboratory planetary mill AGO-2 at a centrifugal factor of 40 g for 10 min. According to infrared spectroscopy data the processes of hydration and carbonization of samples during mechanical activation due to the absorption of moisture and air carbon dioxide were established. The temperature of dehydration and decarbonization during heat treatment of mechanoactivated oxide mixture was determined. X-ray phase analysis showed that the calcination of mechanoactivated oxide mixture produced $Y_2Hf_2O_7$ with fluorite structure. The sizes of yttrium hafnate crystallites were calculated using the Scherrer method and were 22 and 94 nm for samples calcined at 1100 and 1200 °C for 3 h, respectively.

Keywords:

yttrium hafnate, solid-phase synthesis, mechanical activation, nanocrystalline state

For citation:

Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. Solid-phase synthesis of nanocrystalline yttrium hafnate using mechanical activation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009.

Двойные оксиды с формулой $A_2B_2O_7$ (где A — четырехвалентный, а B — трехвалентный элементы) активно изучаются в последние годы вследствие особенностей их структуры и многообразия различных областей применения. Структура указанных соединений чаще всего относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (структура пироклора), а также к $Fm\bar{3}m$ (дефектный флюорит) [1]. Соединения такого типа могут служить перспективными материалами для получения твердооксидных топливных элементов, диэлектрических материалов, термобарьерных покрытий, прозрачной керамики, катализаторов, а также в качестве веществ для иммобилизации радиоактивных отходов [1–8]. В частности, прозрачная керамика на основе $Y_2Hf_2O_7$ перспективна в области высокоэнергетической ядерной медицины, такой как компьютерная томография (КТ) и позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) [1]. В работе [3] авторами был получен гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ методом твердофазного синтеза с применением механоактивации (МА), которая проводилась в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette (P5) в течение 5 часов. В эксперименте по МА использовали барабаны и шары, изготовленные из карбида вольфрама, при этом соотношение вещество : шары составляло 1:10. По данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер кристаллитов $Y_2Hf_2O_7$ с структурой дефектного флюорита после механоактивации и термообработки при 1450 °С в течение 30 мин составил 50 нм [3]. В настоящем исследовании использована центробежно-планетарная мельница АГО-2, которая по сравнению с Fritsch Pulverisette (P5) более эффективна как механоактиватор, что позволяет проводить МА в более короткие сроки.

В продолжение ранее проведенных исследований по твердофазному синтезу цирконатов РЗЭ [9–12] целью данной работы является получение нанокристаллического гафната иттрия $Y_2Hf_2O_7$ с применением МА смеси оксидов иттрия и гафния в центробежно-планетарной мельнице АГО-2.

Оксиды иттрия и гафния получали из шестиводного нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «х.ч» и восьмиводного оксихлорида гафния $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ «х.ч.» соответственно путем осаждения гидроксидов из растворов солей аммиаком с последующей прокалкой при температуре 1000 °С в течение 3 часов. МА стехиометрической смеси оксидов проводили на лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин с учетом результатов предыдущих работ по синтезу цирконатов РЗЭ [9–12]. Эксперимент по МА проводили с использованием стальных барабанов и стальных шаров диаметром 8 мм, при соотношении загрузка : шары 1:20. Для минимизации намола проводили футеровку барабанов и шаров стехиометрической смесью оксидов иттрия и гафния. С целью обеспечения гомогенности смеси через каждую минуту МА мельницу выключали, а порошок в барабане перемешивали шпателем. Исходную смесь оксидов готовили механической обработкой в мельнице АГО-2 соответствующих количеств Y_2O_3 и HfO_2 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. Для завершения процесса образования сложного оксида все смеси прокачивались в электропечи SNOX 6,7/1300 при различных температурах в интервале от 600 до 1400 °С в течение 3 часов. ИК-спектры снимали на спектрометре Nicolet 6700 с использованием таблетированного бромида калия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Cu-K α -излучение). Съемку рентгенограмм вели с шагом 0,02° (2 θ). Время накопления сигнала в точке составляло 1 с.

В ИК-спектрах механоактивированной смеси оксидов, прокаленной при различных температурах (не приведены), полоса при ~ 3420 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям гидроксидных групп, что объясняется поглощением смесью оксидов атмосферной влаги при МА. Эта полоса присутствует только в спектрах образцов, прокаленных до 1000 °С. В ходе МА происходит также хемосорбция атмосферного углекислого газа, о чем свидетельствует появление в спектрах двойной полосы поглощения при 1400–1500 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям карбонатной группы. Согласно полученным данным, декарбонизация образцов достигается при температуре прокаливания 1100 °С и выше.

Результаты РФА смеси оксидов после МА и прокаливания при различных температурах представлены на рис. 1. Кристаллизация $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита происходит при температурах прокаливания 1100 °С и выше, о чем свидетельствует появление в рентгенограммах характерных пиков (111), (200), (220) и (311) [13]. В рентгенограммах образцов, прокаленных при более низких температурах, помимо пиков $Y_2Hf_2O_7$, также присутствуют пики непрореагировавшего оксида гафния.

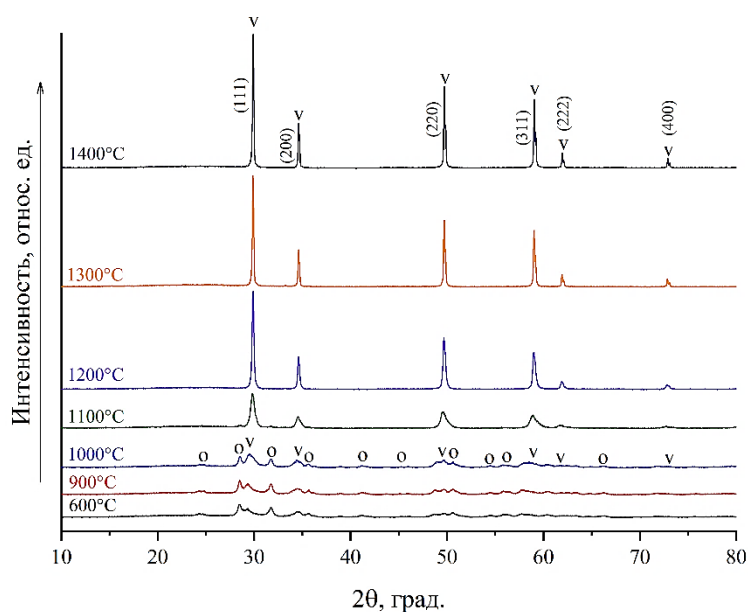


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированной смеси оксидов иттрия и гафния после термической обработки в течение 3 часов при различных температурах. Обозначение твердых фаз: v — рефлексы $Y_2Hf_2O_7$ куб. (PDF № 24-1406), o — рефлексы HfO_2 монокл. (PDF № 43-1017)

Эффект применения МА можно проиллюстрировать сравнением результатов РФА исходной и МА смесей оксидов, которые были прокалены при одинаковой температуре (1400 °С). Из представленных на рис. 2 рентгенограмм видно, что, в отличие от прокаленной МА-смеси (100 % $Y_2Hf_2O_7$), в случае исходной смеси, помимо гафната иттрия, в заметных количествах присутствуют непрореагировавшие оксиды иттрия и гафния.

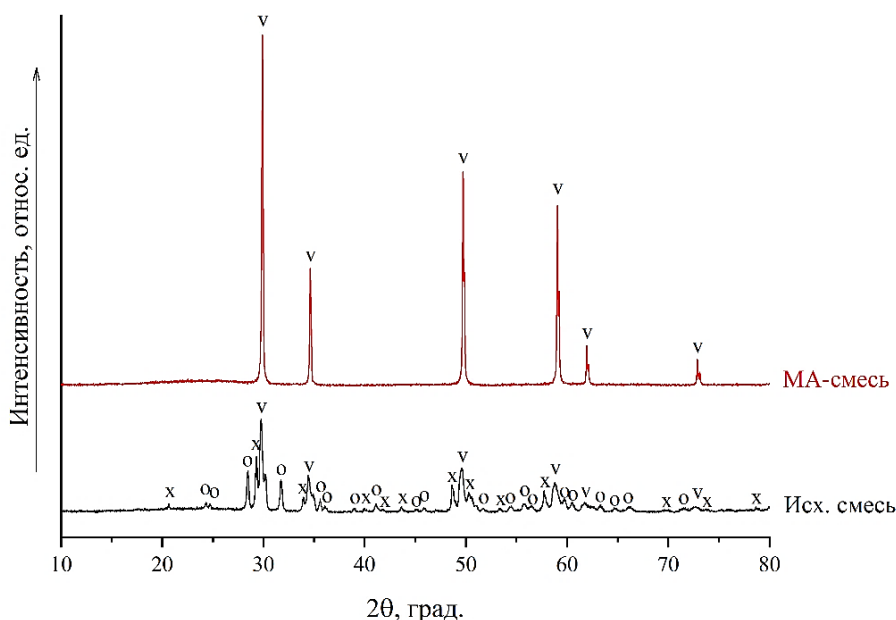


Рис. 2. Рентгенограммы МА и исходной смесей оксидов иттрия и гафния, прокаленных при температуре 1400 °С в течение 3 часов. Обозначения твердых фаз: v — рефлексы $Y_2Hf_2O_7$ куб. (PDF № 24-1406), o — рефлексы HfO_2 монокл. (PDF № 43-1017), x — Y_2O_3 куб. (PDF № 72-927)

Для оценки средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) гафната иттрия по уширению дифракционных пиков (см. рис. 1) был применен метод Шеррера [14]. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Как видно из данных (рис. 3), размеры ОКР образцов, прокаленных до температуры 1200 °С, лежат в нанометровом диапазоне. При термообработке при 1300 °С в результате интенсивного спекания порошок становится микрокристаллическим.

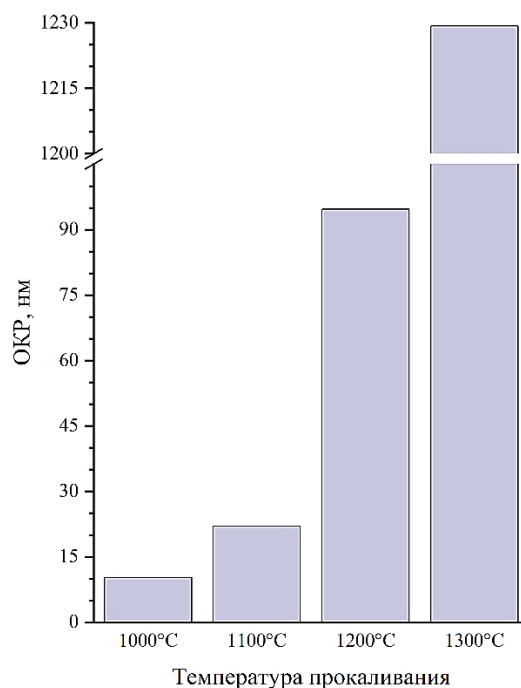


Рис. 3. Размеры ОКР МА-смеси оксидов, прокаленной при различных температурах в течение 3 часов

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Синтезирован нанокристаллический гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ твердофазным методом с применением предварительной МА смеси оксидов иттрия и гафния в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин, что более чем на порядок меньше, чем в аналогичном синтезе с использованием планетарной мельницы Fritsch Pulverisette (P5) [3]. С применением данных ИК-спектроскопии показано, что смесь оксидов металлов гидратируется и карбонизируется в процессе МА, реагируя с влагой и углекислым газом воздуха. Полная дегидратация и декарбонизация достигается в ходе прокаливании МА-смеси при температуре 1100 °С в течение 3 часов.

Прокаливание МА-смеси при температурах 1100–1200 °С в течение 3 часов позволяет получить монофазный гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита с размером кристаллитов 22–94 нм.

Список источников

1. Fabrication of transparent $Y_2Hf_2O_7$ ceramics via vacuum sintering / G. Zhou [et al.] // *Opt. Mater.* 2013. Vol. 35, Issue 4. P. 774–777.
2. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore / U. Brykała [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41, Issue 2, Part A. P. 2015–2021.
3. Karthick G., Karati A., Murty B. S. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2Hf_2O_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation technique // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 837. P. 155491.
4. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, Issue 1, Part B. P. 1197–1209.

- Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 5949–5971.
- Electrical conductivity of defect fluorite-type $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ solid solutions / Z. G. Liu [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490, Issues 1–2 P. 277–281.
- Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. P. 67–71.
- Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ($Re_2Zr_2O_7$; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process // *J. Ceramic Process Res.* 2019. Vol. 20. No. 1. P. 8–17.
- Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с применением механоактивации / А. М. Калинин [и др.] // *Журнал общей химии.* 2017. Т. 87, № 10. С. 1597–1604.
- Калинкин А. М., Виноградов В. Ю., Калинин Е. В. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57, № 2. С. 189–196
- Синтез нанокристаллического $Yb_4Zr_3O_{12}$ твердофазным способом с применением механоактивации / А. М. Калинин [и др.] // *Журнал общей химии.* 2022. Т. 92, № 6. С. 981–987.
- Кузьменков О. А., Калинин А. М. Применение механоактивации для синтеза $Y_2Zr_2O_7$ твердофазным способом // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6.* 2022. Т. 13, № 1. С. 160–165.
- Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques / A. N. Radhakrishnan [et al.] // *J. Sol. St. Chem.* 2009. Vol. 182, Issue 8. P. 2312–2318.
- Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции / Г. А. Дорофеев [и др.] // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 6. С. 710–720.

References

- Zhou G., Wang Z., Zhou B., Zhao Y., Zhang G., Wang S. Fabrication of transparent $Y_2Hf_2O_7$ ceramics via vacuum sintering. *Optical Materials*, 2013, Vol. 35, Issue 4, pp. 774–777.
- Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, Issue 2, Part A, pp. 2015–2021.
- Karthick G., Karati A., Murty B. S. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2Hf_2O_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 837, pp. 155491.
- Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds. *Ceramics International*, 2016, Vol. 42, Issue 1, Part B, pp. 1197–1209.
- Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 2004, Vol. 95, P. 5949–5971.
- Liu Z. G., Ouyang J. H., Zhou Y., Xia X. L. Electrical conductivity of defect fluorite-type $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. Vol. 490, Issues 1–2, pp. 277–281.
- Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol. 204, pp. 67–71.
- Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ($Re_2Zr_2O_7$; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2019, Vol. 20, No. 1, pp. 8–17.
- Kalinkin A. M., Usoltsev A. V., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N., Zalkind O. Tverdofaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata lantana s primeneniem mekhanoaktivacii [A Solid-state synthesis

- of nanocrystalline lanthanum zirconate using mechanical activation]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87, No. 10, pp. 2258–2264. (In Russ.).
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V. Tverdogaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata gadoliniya s primeneniem mekhanoaktivacii [Solid-state of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 57, No. 2, pp. 178–185. (In Russ.).
 11. Kalinkin A. M., Kuz'menkov O. A., Kalinkina E. V., Semushin V. V. Sintez nanokristallicheskogo $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ tverdogaznym sposobom s primeneniem mekhanoaktivacii [Mechanically activated solid-state synthesis of nanocrystalline $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2022, Vol. 92, pp. 1056–1061. (In Russ.).
 12. Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. Primenenie mekhanoaktivacii dlya sinteza $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tverdogaznym sposobom [Application of mechanical activation for the synthesis of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the solid-state method]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2022, Vol. 13, No. 1, pp. 160–165. (In Russ.).
 13. Radhakrishnan A. N., Prabhakar Rao P., Sibi K. S., Deepa M., Koshy P. Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, Vol. 182, Issue 8, pp. 2312–2318.
 14. Dorofeev G. A., Streletskii I. V., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E.P. Opredelenie razmerov nanochastich metodami rentgenovskoj difrakcii [Determination of nanoparticle sizes by the X-ray diffraction method]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal] 2012, Vol. 74, No. 6, pp. 675–685. (In Russ.).

Сведения об авторах

О. А. Кузьменков — аспирант;
А. М. Калинин — доктор химических наук.

Information about the authors

O. A. Kuzmenkov — Graduate Student;
A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРАТА АММОНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Кирилл Андреевич Никитин¹, Татьяна Юрьевна Осадчая²,
Андрей Владимирович Афинеевский³**

^{1,2,3}*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

¹*kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>*

²*osdchayatyu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>*

³*afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>*

Аннотация

Проведенные исследования показали, что наибольшей активностью при гидрировании двойной связи обладает ИФАВ с малыми энергиями связи. Введение дезактивирующего агента в каталитическую систему, по всей видимости, будет менять характеристики адсорбционного равновесия, прежде всего из-за предпочтительной адсорбции яда на определенных активных центрах поверхности. Для обеспечения селективного гидрирования соединений, способных восстанавливаться по разным механизмам, необходимо создание теоретических основ целенаправленного регулирования свойств каталитических систем, основанных на моделировании подобных гидрогенизационных процессов. Поэтому результаты работы, показывающие пути управления селективностью дезактивации катализаторов и возможности целенаправленного смещения адсорбционного равновесия, являются актуальными.

Ключевые слова:

адсорбция, исследование поверхности, устойчивость работы катализатора, создание селективных каталитических систем, адсорбция водорода, катализаторы гидрирования, жидкофазное гидрирование, нанесенные катализаторы, каталитическая активность, селективность, синтез катализаторов, механохимический синтез, никелевые катализаторы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Ивановского химического химико-технологического университета № FZZW-2020-0010. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FZZW-2020-0010, грант Президента МК-4147.2022.1.3.

Для цитирования:

Никитин К. А., Осадчая Т. Ю., Афинеевский А. В. Влияние добавки нитрата аммония на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010.

Original article

EFFECT OF AMMONIUM NITRATE ADDITION ON THE SPECIFIC SURFACE AREA OF MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED NICKEL CATALYSTS

Kirill A. Nikitin¹, Tatiana Yu. Osadchaya², Andrei V. Afineevskiy³

^{1,2,3}*Ivanovo State University and Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

¹*kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>*

²*osdchayatyu@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>*

³*afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>*

Abstract

The conducted studies have shown that IFAV with low binding energies has the highest activity in the hydrogenation of the double bond. The introduction of a deactivating agent into the catalytic system will most likely change the characteristics of the adsorption equilibrium, primarily due to the preferential adsorption of the poison on certain active sites on the surface. To ensure the selective hydrogenation of compounds capable of reduction by different mechanisms, it is necessary to create theoretical foundations for targeted control of the properties of catalytic

systems based on the simulation of such hydrogenation processes. Therefore, the results of the work showing ways to control the selectivity of deactivation of catalysts and the possibility of targeted shifting of the adsorption equilibrium are relevant.

Keywords:

adsorption, surface studies, stability of catalyst operation, creation of selective catalytic systems, hydrogen adsorption, hydrogenation catalysts, liquid-phase hydrogenation, supported catalysts, catalytic activity, selectivity, catalyst synthesis, mechanochemical synthesis, nickel catalysts

Acknowledgment:

The article was carried out with the support of the federal budget on the topic of the state assignment of the Ivanovo Chemical Chemical Technology University No. FZZW-2020-0010. The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the IGHTU.

Financing:

State task on the topic of research No. FZZW-2020-0010, grant of the President MK-4147.2022.1.3.

For citation:

Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Afineevskiy A. V. Effect of ammonium nitrate addition on the specific surface area of mechanochemically synthesized nickel catalysts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 56–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.010.

Введение

Несмотря на значительное количество работ в области катализа, в настоящее время имеется существенный пробел в комплексных исследованиях, направленных на одновременное изучение поверхности гетерогенных катализаторов, в том числе модифицированных различными веществами, и поиск корреляции между структурой поверхности, количествами вводимых модификаторов и активных центров поверхности с активностью и селективностью каталитических систем. Хотя метод механохимического синтеза катализаторов известен, тем не менее существует лишь весьма ограниченное количество работ, посвященных использованию этого метода для синтеза катализаторов гидрирования, причем в этих работах используется только механоактивация носителя перед его пропиткой традиционными методами. В предлагаемой работе будет рассмотрено более широкое применение механохимического синтеза, что является научной новизной. Также к новизне относится метод контроля адсорбционных свойств активных центров катализатора с помощью конкурентной адсорбции, разрабатываемый научным коллективом, в котором работает автор проекта. Очевидно, что основным участником гидрирования является водород. Актуальность работы обусловлена тем, что смещение адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода (ИФАВ) очень часто признается первопричиной изменения кинетических характеристик реакций жидкофазной гидрогенизации.

Применение механохимического синтеза — это хорошая альтернатива для получения нанесенных никелевых катализаторов процессов жидкофазной гидрогенизации. Данный метод лишен различных недостатков присущих так называемым «мокрым» методам нанесения. Отрицательными сторонами которых являются: использование большого количества воды и, как следствие, получение сточных вод в колоссальных количествах; большие затраты времени на процесс нанесения; многостадийность за счет побочных процессов отделения прекурсора от раствора. На фоне данных факторов механохимическая активация (МХА) выглядит достойной заменой методов пропитки, осаждения и соосаждения для создания полноценных каталитических систем.

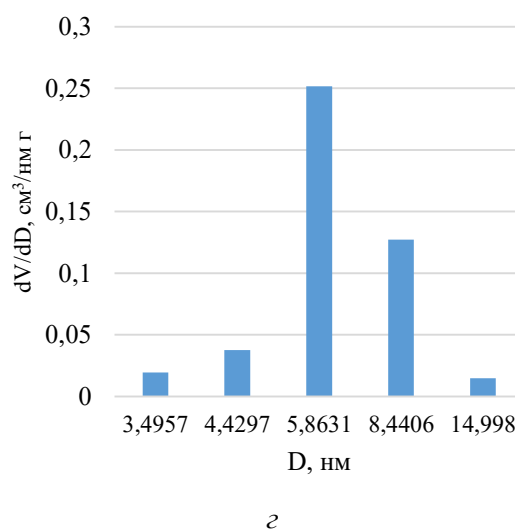
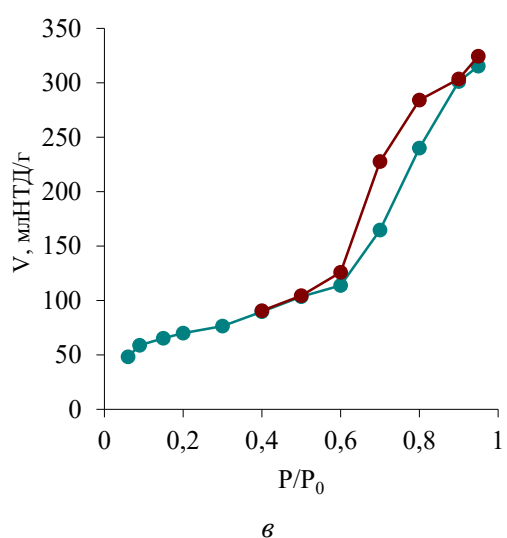
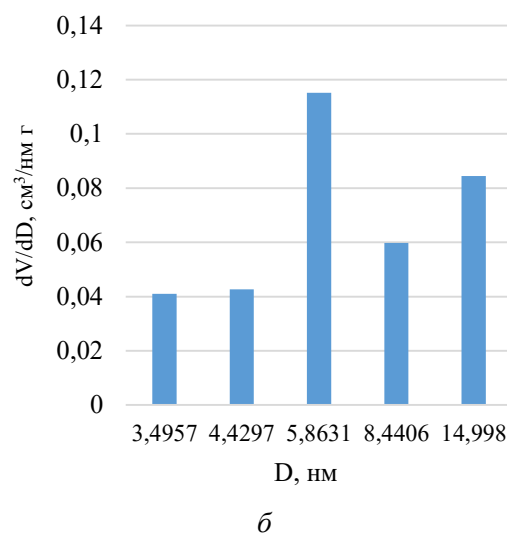
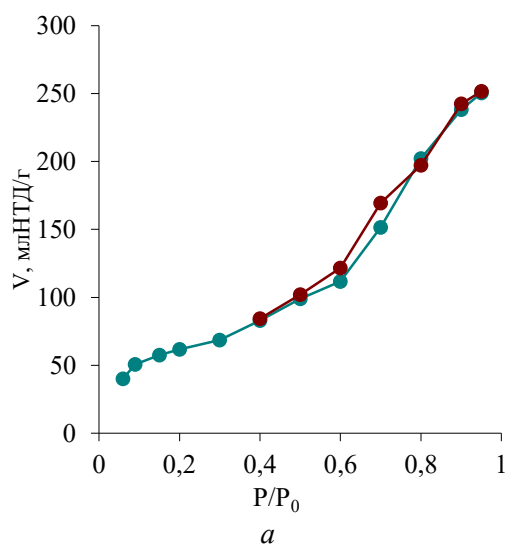
Для увеличения эффекта от МХА можно использовать различные модифицирующие добавки, которые предотвращают процессы агломерации в ходе синтеза. Такими веществами могут быть поверхностно активные вещества (ПАВ) и инертные добавки, не влияющие на химический состав получаемого прекурсора.

Экспериментальная часть

В данной работе было предложено использовать нитрат аммония в качестве инертной добавки. Основная функция такой добавки заключается в увеличении площади поверхности получаемого прекурсора за счет внедрения в структуру прекурсора и его разрыхления. Сами катализаторы были получены при использовании механоактиватора планетарного типа с режимом механоактивации 120 с

и 40 Гц, что соответствует 3,85 кДж/г(кат.) затраченной энергии. Соотношение предложенной добавки к массе прекурсора составляло 1:1. В качестве подложки использовали силикагель (SiO_2), а носителем активного компонента выступала шестиводная соль нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Для определения удельной площади поверхности готовых катализаторов была использована низкотемпературная адсорбция азота с расчетом распределения пор по методу БЭТ. Исследование было произведено на приборе Sorbi MS. Результаты представлены на рисунке.



Изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности исследуемых катализаторов:
a — никелевый катализатор без добавки; *в* — никелевый катализатор с добавкой нитрата аммония.
 Гистограммы распределения пор по радиусу: *б* — никелевый катализатор без добавки;
г — катализатор с добавкой нитрата аммония.

Результаты и обсуждение

На основании полученных данных можно сделать вывод о прямом влиянии модифицирующих добавок не только на удельную площадь поверхности, но и на распределение пор по радиусу. Как видно, применение добавки привело к уменьшению разброса по распределению пор, а также увеличило общий объем пор со значения 0,372 до 0,451 $\text{см}^3/\text{г}$. Что касается величин удельной площади

поверхности, то здесь произошло такое же увеличение со значения 238,7 до 263,5 м²/г. Это отразилось в виде самих изотерм, а именно петли гистерезиса. На рисунке (е) видны большие отклонения ветви десорбции от ветви адсорбции, что говорит об увеличении количества вытянутых пор и вклада капиллярного эффекта. А это, в свою очередь, дает вклад в увеличение общего объема пор и удельной площади поверхности. Из литературных источников можно сделать вывод и о типе самих изотерм [1]: они относятся к IV типу и имеют в своей основе мезопористую структуру.

Заключение

Главной научной новизной можно считать найденную авторами четкую математическую связь активности катализатора и распределения водорода по теплотам адсорбции на поверхности активного металла для скелетного никеля. Ожидается, что и для других катализаторов есть аналогичная зависимость. Более того, весьма вероятно, что общий вид этой зависимости не зависит от типа и вида катализатора. Поэтому планируется исследовать массивные и нанесенные различными методами катализаторы на основе различных металлов. Для создания системы научно обоснованных подходов к регулированию активностью и селективностью катализаторов гидрирования необходимо знать адсорбционные состояния всех участвующих в восстановлении реагентов.

Список источников

1. Гидрирование на гетерогенных катализаторах / А. В. Афинеевский [и др.]. Казань: Бук, 2020. 476 с. EDN HJQHGA.

References

1. Afineevskiy A. V., Prozorov D. A., Osadchaya T. Yu, Rumyantsev R. N. *Gidrirovaniye na geterogennykh katalizatorah* [Hydrogenation on heterogeneous catalysts]. Kazan, Buk, 2020, 476 p. EDN HJQHGA.

Информация об авторах

К. А. Никитин — младший научный сотрудник;

Т. Ю. Осадчая — кандидат технических наук, научный сотрудник;

А. В. Афинеевский — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Nikitin — Junior Researcher;

T. Yu. Osadchaya — PhD (Engineering), Researcher;

A. V. Afineevskiy — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 628.515:546.185
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФОСФАТ-ИОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ

Николай Андреевич Плешаков¹, Максим Леонидович Беликов², Сергей Александрович Сафарян³

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

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

¹laike.l@yandex.ru

²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

³s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

Аннотация

Изучена возможность использования соединений кальция, железа или алюминия в процессах очистки воды от фосфат-ионов. Показано, что карбонат кальция позволяет извлекать большую их часть (с 14310 до 144 мг/л). Дальнейшую очистку воды проводили соединениями железа и алюминия, которые позволили достичь нормы для вод питьевого назначения (ПДК_п) по фосфат-ионам ($\leq 3,5$ мг/л), при этом вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов не превышает норм ПДК_п.

Ключевые слова:

очистка воды, фосфат-ионы, карбонат кальция, соединения железа и алюминия

Для цитирования:

Плешаков Н. А., Беликов М. Л., Сафарян С. А. Очистка воды от фосфат-ионов с применением различных реагентов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 60–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011.

Original article

WATER PURIFICATION FROM PHOSPHATE IONS USING DIFFERENT REAGENTS

Nikolay A. Pleshakov¹, Maxim L. Belikov², Sergey A. Safaryan³

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

^{2,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹laike.l@yandex.ru

²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

³s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

Abstract

The possibility of using calcium, iron or aluminum compounds in water purification processes from phosphate ions was studied. It was shown that calcium carbonate allows extracting most of the phosphate ions (from 14310 to 144 mg/l). Further treatment of water from phosphate ions was carried out with compounds of iron and aluminum, which allowed to reach standards for drinking water (MAC_d) for phosphate ions ($\leq 3,5$ mg/l), while secondary pollution by components of used reagents does not exceed standards of MAC_d.

Keywords:

water treatment, phosphate ions, calcium carbonate, iron and aluminum compounds

For citation:

Pleshakov N. A., Belikov M. L., Safaryan S. A. Water purification from phosphate ions using different reagents // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 60–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011.

Введение

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фосфора (в виде PO_4^{3-}) в водах питьевого назначения (ПДК_п) не должна превышать 3,5 мг/л, а для рыбохозяйственного назначения (ПДК_р) — 0,1 мг/л [1]. Химическая, сельскохозяйственная и пищевая промышленность — основные источники фосфора и его соединений в сточных водах [2]. На ряде предприятий страны, в том числе

в Мурманской обл., образуется большое количество стоков с высоким содержанием фосфора [3]. Часто это связано не только с применением фосфатсодержащих соединений в технологическом процессе, но и с присутствием фосфора в добываемых и перерабатываемых ископаемых. Так, например, при кислотной переработке апатита образуются большие объемы промывных растворов, содержащих фосфор в виде P_2O_5 , часть фосфора с образующимися стоками неизбежно попадает в естественные водоемы [4]. Существенная его часть переходит в образующийся при переработке апатита фосфогипс. Поэтому при дальнейшей переработке фосфогипса с извлечением редкоземельных металлов образуются растворы, содержащие фосфат-ионы, часть которых осаждают соединениями титана [5]. Остаточный фосфор выводится из процесса вместе с частью оборотной воды и попадает в природные воды.

Очистку воды от PO_4^{3-} проводят различными методами: адсорбционным, реагентным, комбинированным (химическая коагуляция плюс биологическая очистка), биологическими, методом удаления фосфатов в магнитном поле и методом электро-коагуляционной очистки. Наиболее простыми и эффективными способами очистки воды от фосфат-ионов являются реагентные методы, которые широко применяются [6].

В качестве реагентов-осадителей для очистки воды от фосфат-ионов в основном используются соединения кальция, алюминия и железа. Так, например, в работе [4] при использовании сульфата железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) при pH 8,0 скорость удаления фосфатов достигла оптимального значения [7].

Достоинство процесса осаждения фосфатов соединениями кальция заключается в его надежности при сложном составе сточных вод, незначительной чувствительности к органическим примесям, относительной простоте в эксплуатации. При использовании солей кальция объем образующегося осадка в несколько раз меньше, чем при осаждении солями алюминия и железа [8]. В работе [9] установлено, что эффект очистки оксидом кальция (из расчета 1 г/л) может достигать 85–87 %, однако данный метод при больших объемах сильно защелачивает водные объекты. Поэтому, чтобы избежать защелачивания воды и дальнейшей регулировки pH, целесообразно использовать карбонат кальция.

Использование соединений алюминия также эффективно при удалении фосфатов. В монографии [10] предлагают обработку сточных вод сульфатом алюминия в щелочной среде. В результате создается сложное нерастворимое в воде соединение алюминия с гидроксильными и фосфатными группами. Эффективность очистки составляет 90–95 %. В исследовании [11] показано, что оптимальный pH осаждения фосфат-ионов хлоридом алюминия варьируется в интервале 6,5–7,4.

В большинстве приводимых работ не указывается вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов, что является очень важным фактором при очистке воды.

Цель работы — очистка воды от фосфат-ионов соединениями кальция, железа или алюминия, исключающая недопустимое вторичное загрязнение компонентами реагентов-осадителей.

Основным критерием достижения поставленной цели является подбор оптимальных условий, при которых будет достигнут высокий уровень извлечения фосфат-ионов из очищаемой воды за минимальное время и при минимальном расходе реагентов, позволяющем минимизировать вторичное загрязнение и экономические расходы.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих 14310, 120, 60 мг/л PO_4^{3-} . Такие концентрации фосфора часто наблюдаются в стоках различных предприятий [12].

В качестве реагентов-осадителей применяли соединения кальция, алюминия, железа: $CaCO_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

При выборе условий проведения процесса учитывали оптимальный показатель pH для каждого из соединений. Применяя карбонат кальция, pH раствора не корректировали, применяя соединения алюминия и железа pH раствора, его корректировали раствором NaOH.

Таблица 1
ПДК некоторых ионов, мг/л [1, 13]

Ион	ПДК _п	ПДК _р
PO ₄ ³⁻	3,5	0,1
Ca ²⁺	180–200	180
Fe ³⁺	0,3	0,1
Al ³⁺	0,2	0,04
SO ₄ ²⁻	500	100
Cl ⁻	350	300
Na ⁺	200	120

Количество реагентов рассчитывали таким образом, чтобы избежать недопустимого вторичного загрязнения компонентами используемых реагентов. Значения ПДК_п для фосфат-ионов и компонентов используемых реагентов приведены в табл. 1.

Содержание фосфатов, кальция, железа, алюминия, сульфатов в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОПТИМА 8300, США). Содержание хлора в растворе определяли методом обратного титрования, рН очищаемой воды измеряли с помощью анализатора жидкости «Анион 7000». Состав осадков определялся методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu, Япония)). Все анализы данных элементов проводились в аналитических лабораториях Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Таблица 2
Степень очистки воды от PO₄³⁻ в зависимости от применяемого реагента и его расхода

Реагент	Расход реагента, мг/л	Мольное отношение, Me: PO ₄ ³⁻	рН воды	Исходное содержание PO ₄ ³⁻ , мг/л	Конечное содержание в воде, мг/л						
					PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca	Al	Fe	Na
CaCO ₃	23016	1,53	7,07	14310	168	–	–	42	–	–	–
			7,79	14310	144	–	–	32	–	–	–
FeSO ₄ ·7H ₂ O	640	1,83	2,95	120	120	221	–	–	–	98	–
			8	120	40	221	–	–	–	≤0,3	–
	1488	4,13	8	120	30	500	–	–	–	≤0,3	360
	510	2,91	8	60	18	176	–	–	–	≤0,3	130
	260	1,48	8,01	60	52	90	–	–	–	≤0,3	120
FeCl ₃ ·6H ₂ O	330	0,96	3,57	120	52	–	130	–	–	≤0,3	91
			5,72	120	67	–	130	–	–		95
			4,41	120	52	–	130	–	–		83
			8,27	120	55	–	130	–	–		130
	330	1,94	3,79	60	3,5	–	130	–	–	≤0,3	130
	160	0,94	3,96	60	26	–	63	–	–	≤0,3	44
	889	2,61	4,47	120	3,5	–	350	–	–	≤0,3	200
Fe ₂ (SO ₄) ₃	244,8	0,48	6,79	120	46	176	–	–	–	≤0,3	200
			3,90	120	34	176	–	–	–		120
	694	1,38	4,11	120	9	500	–	–	–	≤0,3	610
	244,8	0,97	4,10	60	3,5	176	–	–	–	≤0,3	190
	122,4	0,48	4,06	60	9	88	–	–	–	≤0,3	140
Al ₂ (SO ₄) ₃ × ×18H ₂ O	410	0,48	7,15	120	64	177	–	–	≤0,2	–	100
			8,03	120	67	177	–	–	≤0,2	–	110
	1156	1,38	7,44	120	3,5	500	–	–	≤0,2	–	200
	410	0,98	7,12	120	15	177	–	–	≤0,2	–	130
	200	0,48	7,22	60	40	86	–	–	≤0,2	–	180

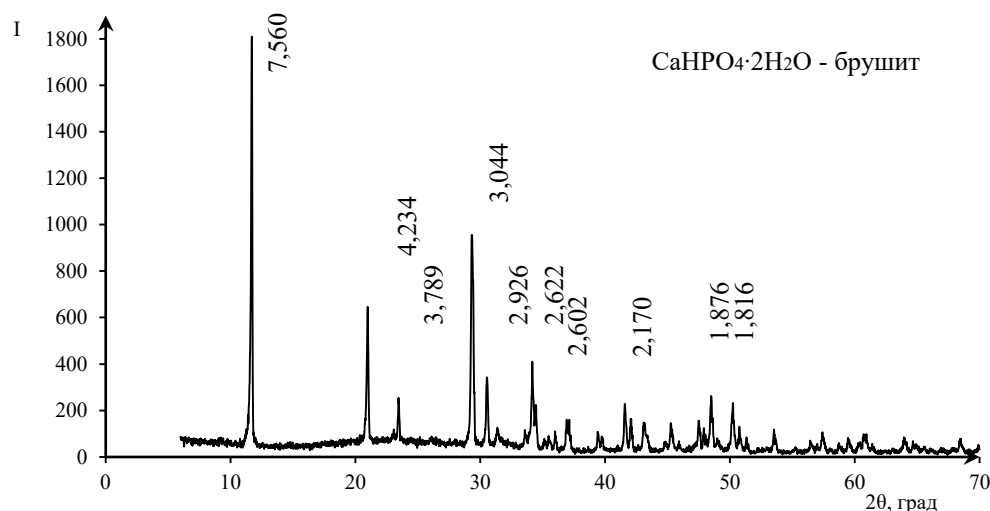
Окончание таблицы 2

Реагент	Расход реагента, мг/л	Мольное отношение, Me: PO ₄ ³⁻	pH воды	Исходное содержание PO ₄ ³⁻ , мг/л	Конечное содержание в воде, мг/л						
					PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca	Al	Fe	Na
AlCl ₃ ·6H ₂ O	305	1,00	6,62	120	52	–	134	–	≤0,2	–	85
	794	2,61	6,54	120	9	–	350	–	≤0,2	–	200
	305	2,00	6,53	60	9	–	134	–	≤0,2	–	110
	150	0,99	6,63	60	37	–	66	–	≤0,2	–	180

Результаты проведенных на модельных растворах экспериментов приведены в табл. 2, из которой видно, что с помощью карбоната кальция удается осадить существенное количество фосфат-ионов (конечное содержание — 144–168 мг/л).

Дальнейшее снижение содержания фосфат-ионов карбонатом кальция ограничено растворимостью [14] образующегося в процессе осаждения гидрофосфата кальция, представляющего собой, по данным РФА (рис.), брушит (CaHPO₄·2H₂O). Поэтому для дальнейшего снижения содержания фосфат-ионов в воде до ПДК_п исследовали возможность применения сульфатных и хлоридных соединений железа и алюминия, фосфаты которых нерастворимы в воде [14].

Применение в качестве реагентов-осадителей соединений железа и алюминия, как сульфатов, так и хлоридов, позволяет снизить содержание фосфат-ионов в воде до ПДК_п (см. табл. 1 и 2), однако стоит отметить, что сульфаты железа и алюминия предпочтительнее, так как желаемый результат достигается при меньшем мольном отношении Me : PO₄³⁻. По совокупности данных наиболее предпочтительным реагентом-осадителем для достижения ПДК_п по фосфат-иону, после предварительной очистки карбонатом кальция, является Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов не превышает ПДК_п, исключением является превышение ПДК_п по натрию в случаях применения максимально возможных количеств сульфатов железа, что связано с повышенным расходом натриевой щелочи для поддержания оптимальных значений pH.



Дифрактограмма осадка, образующегося в процессе осаждения фосфат-ионов карбонатом кальция

Заключение

Изучена возможность использования соединений кальция, железа или алюминия: CaCO₃, FeSO₄·7H₂O, FeCl₃·6H₂O, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃·18H₂O, AlCl₃·6H₂O для очистки воды от PO₄³⁻.

Показано, что существенную часть фосфат-ионов можно осадить в виде гидрофосфата кальция с помощью CaCO_3 (с 14310 до 144 мг/л). Дальнейшее осаждение PO_4^{3-} целесообразно проводить при помощи соединений железа и алюминия, так как при их использовании осаждение фосфат-иона максимально — до ПДК_п ($\leq 3,5$ мг/л). Наибольшая степень очистки достигается при использовании сульфатов алюминия и железа.

Предлагаемые реагенты для очистки воды от фосфат-ионов до норм ПДК_п пригодны как для больших (CaCO_3), так и малых (соединения алюминия и железа) концентраций PO_4^{3-} , при этом вторичное загрязнение воды компонентами используемых реагентов не превышает ПДК_п.

Список источников

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03 от 15 июня 2003 г. / Мин-во здравоохранения Российской Федерации. М., 2003. 152 с.
2. Общий фосфор и фосфатные соединения в стоках: ПДК, причины появления, методы определения // ВИСТАРОС: сайт. URL: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/fosfaty-v-stokah.html> (дата обращения: 23.01.2023).
3. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Проблема загрязнения природных вод ионами фосфора в зоне влияния ОАО «Апатит» // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVII Междунар. симп. имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых / Томский политехн. ун-т. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. Т. II. С. 638–639.
4. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А. Л. Гольдинов [и др.]. Л.: Химия, 1982. 208 с.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / под ред. П. Б. Громова. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
6. Ружицкая О. А., Мендеса С. Современные химические методы удаления фосфатов из сточных вод // Системные технологии. 2019. Т. 3, № 32. С. 22–27.
7. Effect of Operating Conditions on the Chemical Phosphate Removal Using during Ferrous Iron Oxidation / T. Li [et al.] // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 807–809. P. 478–485.
8. Теплых С. Ю., Бочков Д. С., Базарова А. О. Исследование способов удаления фосфатов из бытовых сточных вод // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 4 (41). С. 69–77.
9. Галанцева Л. Ф. Снижение содержания фосфатов в сточных водах городских очистных сооружений на примере работы очистных сооружений г. Чистополя: дис. ... канд хим наук. Казань, 2012. 155 с.
10. Проскураков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1977. С. 138.
11. Патент № 2237619. Способы очистки сточных вод от фосфатов / Воронина В. М. [и др.]; патентообладатели ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». № 2003105874/15; заявл. 2003.03.03; опубл. 2004.10.10.
12. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2006 году / Комитет по природным ресурсам и охране окружающей среды Мурманской области. Мурманск, 2007. 160 с.
13. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М., 1995. 220 с.
14. Справочник химика: в 2 т. Т. 2 / под ред. Б. П. Никольского. Изд. 3-е, испр. Л.: Химия, 1971. 1168 с.

References

1. *Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) himicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov hozyajstvenno-lit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya. Gigienicheskie normativy 2.1.5.1315-03*

- от 15 июня 2003 г. [Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in the water of water bodies of economic and drinking and cultural and domestic water use. Hygienic standards 2.1.5.1315-03 of June 15, 2003], Moscow, 2003, 152 p.
2. *Obshhij fosfor i fosfatnye soedineniya v stokah: PDK, prichiny poyavleniya, metody opredeleniya* [Total phosphorus and phosphate compounds in sewage: MPC, causes of occurrence, methods of determination] (In Russ.). Available at: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/fosfaty-v-stokah.html> (accessed 23.01.2023).
 3. Chukaeva M. A., Pashkevich M. A. *Problema zagryazneniya prirodnyh vod ionami fosfora v zone vliyaniya OAO "Apatit"* [The problem of pollution of natural waters by phosphorus ions in the zone of influence of "Apatite"]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: Trudy XVII Mezhdunar. Simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodyh uchenykh* [Problems of geology and development of mineral resources: Proceedings of the XVII International Symposium named after Academician M.A. Usov students and young scientists]. Tomsk, Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2013, Vol. II. pp. 638–639. (In Russ.).
 4. Gol'dinov A. L., Kopy'lev B. A., Abramov O. B., Dmitrievskij B. A. *Kompleksnaya azotnokislottaya pererabotka fosfatnogo syr'ya* [Integrated nitric acid processing of phosphate raw materials]. Leningrad, Khimiya, 1982, 208 p.
 5. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Razrabotka texnologij izvlecheniya redkozemel'nyh elementov pri sernokislottnoj pererabotke khibinskogo apatitovogo koncentrata na mineral'nye udobreniya* [Development of rare-earth element extraction technologies for sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers]. Apatity, KNC RAN, 2015, 268 p.
 6. Ruzhiczakaya O. A., Mendesa S. *Sovremennye khimicheskie metody udaleniya fosfatov iz stochnyh vod* [Modern chemical methods of phosphate removal from wastewater]. *Sistemnye tehnologii* [System Technologies], 2019, Vol. 3, No. 32, pp. 22–27. (In Russ.).
 7. Li T., Dong W. Y., Wang H. J., Lin J. N., Ouyang F., Zhang Q. Effect of Operating Conditions on the Chemical Phosphate Removal Using during Ferrous Iron Oxidation. *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 807–809, pp. 478–485.
 8. Teplyh S. Yu., Bochkov D. S., Bazarova A. O. *Issledovanie sposobov udaleniya fosfatov iz bytovykh stochnyh vod* [Study of methods to remove phosphates from domestic wastewater]. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura* [Urban planning and architecture], 2020, Vol. 10, No. 4 (41), pp. 69–77. (In Russ.).
 9. Galanceva L. F. *Snizhenie sodержaniya fosfatov v stochnykh vodax gorodskih ochistnykh sooruzhenij na primere raboty ochistnykh sooruzhenij g. Chistopolya. Diss. kand. xim. nauk.* [Reducing the content of phosphates in the wastewater of municipal sewage treatment plants on the example of the Chistopol wastewater treatment plant. PhD (Chemistry) diss.]. Kazan', 2012, 155 p. (In Russ.).
 10. Proskuryakov V. A., Shmidt L. I. *Ochistka stochnyh vod v khimicheskoy promyshlennosti* [Wastewater treatment in the chemical industry]. Leningrad, Khimiya, 1977, 138 p.
 11. Voronina V. M., Goryavin S. S., Yolyn I. E., Kuzora I. E., Mel'nikov V. S., Tomin V. P. *Patent No. 2237619. Sposoby ochistki stochnyh vod ot fosfatov* [Wastewater treatment methods for phosphate]. 2004. (In Russ.).
 12. *Doklad po ohrane okruzhayushchej sredy i racional'nomu ispol'zovaniyu prirodnyh resursov Murmanskoy oblasti v 2006 godu.* [Report on environmental protection and rational use of natural resources of the Murmansk region in 2006]. Murmansk, 2007, 160 p.
 13. *Perechen' predel'no dopustimyh koncentracij i orientirovochnykh bezopasnyh urovnej vozdejstviya vrednykh veshchestv dlya vody rybohozyajstvennykh vodoemov* [List of maximum permissible concentrations and approximate safe levels of exposure to harmful substances for water of fishery ponds]. Moskva, 1995, 220 p.
 14. *Spravochnik khimika, izd. 3-e ispr.* [Chemist's Handbook: ed. 3rd revised]. Leningrad, Khimiya, 1971, Vol. 2, 1168 p.

Информация об авторах

Н. А. Плешаков — студент;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь.

Information about the authors

N. A. Pleshakov — Student;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.

The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 546
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.012

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ РАКА И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Владислав Владимирович Поцелеев¹, Елена Сергеевна Трофимчук², Сергей Алексеевич Успенский³

^{1,2,3}Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН

¹vladislav.potseleev@chemistry.msu.ru

Аннотация

Разработаны подходы к синтезу препарата для фотон-захватной терапии на основе комплексного соединения золота с цистеином $[Au(I)-Cys]_n$. Установлена зависимость размеров частиц комплекса от pH. При использовании механизма крейзинга получены наноккомпозитные материалы на основе полилактида и содержащие частицы $[Au(I)-Cys]_n$ со средним размером около 10 нм. Полученные материалы изучены при помощи электронной микроскопии, и установлена их структура.

Ключевые слова:

комплекс золото-цистеин, полилактид, наноккомпозитные материалы

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № FFSM-2022-0003.

Финансирование:

государственное задание по теме № FFSM-2022-0003.

Для цитирования:

Поцелеев В. В., Трофимчук Е. С., Успенский С. А. Синтез комплексных соединений золота для диагностики рака и получение наноккомпозитных материалов на основе полилактида // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 67–72. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.012.

Original article

SYNTHESIS OF GOLD COMPLEX COMPOUNDS FOR CANCER DIAGNOSTICS AND OBTAINING NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE

Vladislav V. Potseleev¹, Elena S. Trofimchuk², Sergey A. Uspenskii³

^{1,2,3}Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

¹Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Moscow, Russia

¹vladislav.potseleev@chemistry.msu.ru

Abstract

Approaches to the synthesis of a drug for photon-capture therapy based on the complex compound of gold with cysteine $[Au(I)-Cys]_n$ have been developed. The dependence of the particle sizes of the complex on pH was established. Using the crazing mechanism, nanocomposite materials based on polylactide and containing $[Au(I)-Cys]_n$ particles with an average size of about 10 nm were obtained. The obtained materials were studied using electron microscopy and their structure was established.

Keywords:

gold-cysteine complex, polylactide, nanocomposite materials

Acknowledgment:

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, the topic No. FFSM-2022-0003.

Financing:

The state task on the topic No. FFSM-2022-0003.

For citation:

Potseleev V. V., Trofimchuk E. S., Uspenskii S. A. Synthesis of gold complex compounds for cancer diagnostics and obtaining nanocomposite materials based on polylactide // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 67–72. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.012.

Введение

Одной из самых перспективных областей в лучевой терапии является фотон-захватная терапия (ФЗТ). Ее основная особенность — возможность локального увеличения поглощенной дозы в опухоли практически без затрагивания живых тканей. Для этого используются специальные соединения, содержащие элементы с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.). На сегодняшний день основной проблемой в ФЗТ является синтез безопасных для организма препаратов с высокими фотон-захватными свойствами и обладающие способностью накапливаться в опухолевых клетках [1]. Многообещающим направлением в ФЗТ может стать получение препаратов на основе нанокompозитных материалов. Они могут состоять из полимерных соединений, которые повышают избирательность действия препарата, с включенными в них мишенными агентами, например, содержат золото (в виде наночастиц, комплекса с цистеином $[\text{Au(I)-Cys}]_n$ и др.), являются достаточно активными радиосенсибилизаторами.

Существует несколько способов получения такого рода материалов. Однако достаточно эффективным и простым подходом для получения биологически активных материалов является метод структурно-механической модификации аморфных и частично кристаллических полимеров по механизму крейзинга [2–4]. Он заключается в том, что при определенных условиях деформации полимера возникает нанопористая структура, которая заполняется окружающей средой, что позволяет ввести в структуру полимера практически любые, даже термодинамически несовместимые с ним добавки. При этом очень важно, чтобы скорости биодеградации полимера и выделения добавки были сопоставимы. Скорость биодеградации зависит как от природы материала, из которого он изготовлен, его молекулярных характеристик, так и от структуры.

Одним из таких перспективных полимеров, удовлетворяющих перечисленным требованиям, является полимер молочной кислоты — полилактид. При создании подобных материалов в качестве важной задачи выступает изучение кинетических особенностей выделения добавки. Одним из основных аналитических инструментальных методов исследования в медицине и биохимии является УФ-видимая спектрофотометрия. С ее помощью определяют в различных биологических пробах содержание ферментов, гормонов, белков, витаминов, многих неорганических веществ, анализируют качественный и количественный состав мазков крови и т. д.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования частиц комплекса с цистеином $[\text{Au(I)-Cys}]_n$ в нанопористых пленках полилактида, а также кинетики выделения соединения золота из полимерной матрицы в фосфатном буфере (рН 9) при температуре 37 °С методом УФ-видимой спектроскопии.

Результаты исследований

Комплекс $[\text{Au(I)-Cys}]_n$ получали двумя способами:

1) к 1 эквиваленту 0,1 % раствора HAuCl_4 (2,9 ммоль/л) добавляли 5 эквивалентов раствора L-цистеина (2,9 ммоль/л);

2) к 1 эквиваленту 0,1 % раствора HAuCl_4 добавляли 1 эквивалент раствора Na_2SO_3 (2,9 ммоль/л), затем добавляли 2 эквивалента раствора L-цистеина (2,9 ммоль/л) и избыток NaOH (0,1 М).

Как известно, почти все комплексы $[\text{Au(I)-SR}]_n$ в водном растворе могут представлять собой циклические или линейные цепочки [5], но длина (n) таких комплексов часто изучена плохо. Наиболее изучена структура миохризина (ауротиомалата натрия), который представляет собой циклический тетрамер согласно работам [6, 7]. Однако в щелочной среде и в присутствии избытка HSR комплексы $[\text{Au(I)-SR}]_n$ могут образовывать растворимые соединения типа $[\text{Au}(\text{SR})_2]^-$ [5]. В работе была установлена зависимость среднего размера частиц $[\text{Au(I)-Cys}]_n$ от рН раствора.

Таким образом, чем выше концентрация OH^- -ионов, тем больше частиц $-\text{SR}$, которые способны образовывать более устойчивый комплекс $[\text{Au}(\text{SR})_2]^-$ путем взаимодействия с атомами золота, находящимися на поверхности наночастиц комплекса $[\text{Au(I)-SR}]_n$, и обмена лигандами. В итоге размер частицы $[\text{Au(I)-SR}]_n$ будет практически линейно уменьшаться от 350 нм в среде рН 7 до 100 нм при рН 9.

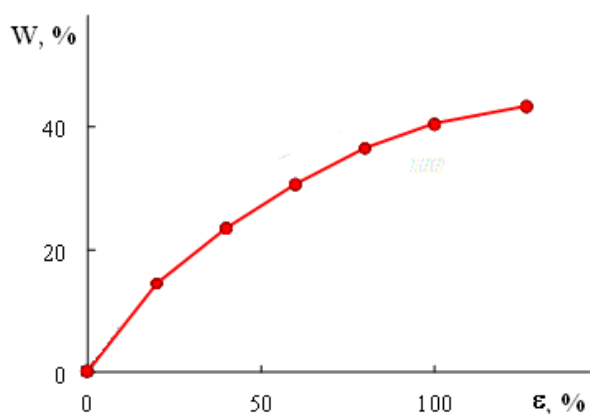


Рис. 1. Зависимость объемной пористости ПЛ от степени деформации в этаноле в случае делокализованного крейзинга

Однако для применения в ФЗТ препарат должен находиться в нейтральной среде, а, как показано было ранее, размер частиц в такой среде составляет порядка 300 нм, что не является хорошим результатом, поскольку частица должна проникнуть в клетку прежде, чем быть облученной. Частицы с размером 100 нм и более практически не поглощаются клетками.

Поэтому на следующем этапе работы была поставлена задача — получить нанокompозитный материал, содержащий комплекс $[Au(I)-SR]_n$ с размерами частиц менее 100 нм, который смог бы применяться для доставки этого соединения к опухоли. Для этого был выбран биосовместимый полимер полилактид (ПЛ), на его основе и получали нанокompозиты.

Для получения стабильных открытопористых матриц на основе полилактида предварительно исходные полимерные пленки были закристаллизованы при температуре 50 °С в течение 45 мин. После нагрева при данных условиях степень кристалличности ПЛ составила порядка 30–40 %, средний размер кристаллитов — 14–16 нм (ОКР). Одноосная деформация подобных частично кристаллических пленок ПЛ в среде 95 %-го этанола протекает по механизму делокализованного крейзинга [8]. В этом случае зарождение и развитие пор происходит достаточно однородно по всему объему в межкристаллитных аморфных областях. На рис. 1 представлена зависимость эффективной объемной пористости кристаллической пленки ПЛ от ее степени деформации. Видно, что пористость постепенно растет, достигая своего максимального значения около 40 об. %.

Полученные пористые пленки ПЛ со степенью деформации 80 % были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2а). Введение $[AuCys]_n$ в нанопористые пленки осуществляли путем противоточной диффузии. На рис. 2 (а, б и в) представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения полученных нанокompозитов. На них хорошо видно, что в процессе растяжения происходит образование достаточно однородной структуры в объеме полимерной пленки, которая, как ранее было показано [8], обладает открытопористой структурой, которую можно заполнять по всему объему наполнителем. Образование $[AuCys]_n$ в пленках полилактида было подтверждено электронограммой нанокompозита (рис. 2б, вставка), которая соответствует той, что была получена для чистого $[AuCys]_n$. Видно, что $[AuCys]_n$ в основном обнаруживается на поверхности (рис. 2а) и в приповерхностном слое (рис. 2в) пленки ПЛ, при этом толщина слоя составляет 5–10 мкм и наполнитель образует агрегаты с размером частиц порядка 2 мкм. Однако такие агрегаты состоят из частиц $[AuCys]_n$ размером около 20 нм (рис. 2б), что может являться хорошим результатом, поскольку для применения в ФЗТ наиболее подходящими являются частицы с размером менее 100 нм.

Для нанокompозиционных материалов, используемых для доставки лекарств, важной задачей является изучение кинетики выделения функциональной добавки. Охарактеризованные полимерные образцы, содержащие около 10 мас. % $[AuCys]_n$, были исследованы на способность выделять функциональную добавку в среду, моделирующую условия человеческого организма. В качестве такой модельной среды был выбран фосфатный буферный раствор (рН 9) и температура 37 °С, которая поддерживалась в течение всего эксперимента.

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности раствора при 206 нм, в который происходило выделение $[AuCys]_n$ из пленок ПЛ в окружающую среду, от времени. Видно, что в первые часы происходит быстрое увеличение концентрации функциональной добавки в буфере. Это связано с переходом в раствор $[AuCys]_n$, находящегося на поверхности образцов, а не в порах материала. Далее концентрация $[AuCys]_n$ в растворе в течение нескольких часов остается практически постоянной. Затем в связи с гидролизом ПЛ меняются свойства материала, он становится более разрыхленным

на поверхности, по этой причине находящийся в поверхностном слое $[\text{AuCys}]_n$ начинает выделяться в окружающую среду. Через 100 часов достигается предел растворимости $[\text{AuCys}]_n$, и концентрация комплекса в растворе выходит на плато.

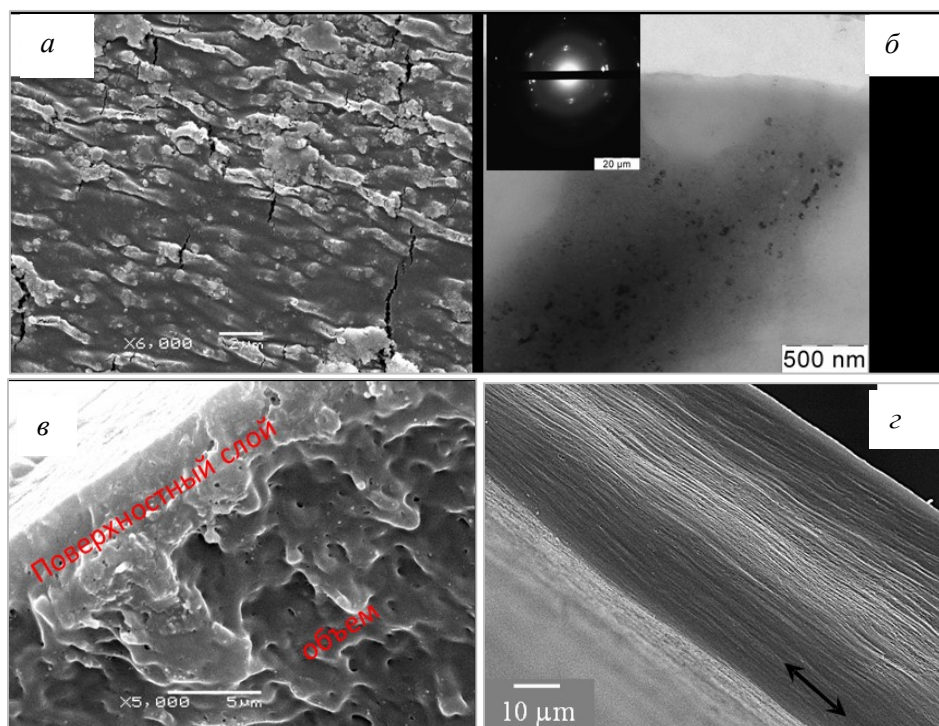


Рис. 2. ТЭМ (б) и СЭМ-микрофотографии (а, в, г) пленок ПЛ, деформированных на 80 %-м этаноле по механизму крейзинга, содержащие (а, б, в) $[\text{AuCys}]_n$ и без наполнителя (г). а — поверхность, б — ультратонкий срез; в, г — хрупкие сколы образцов

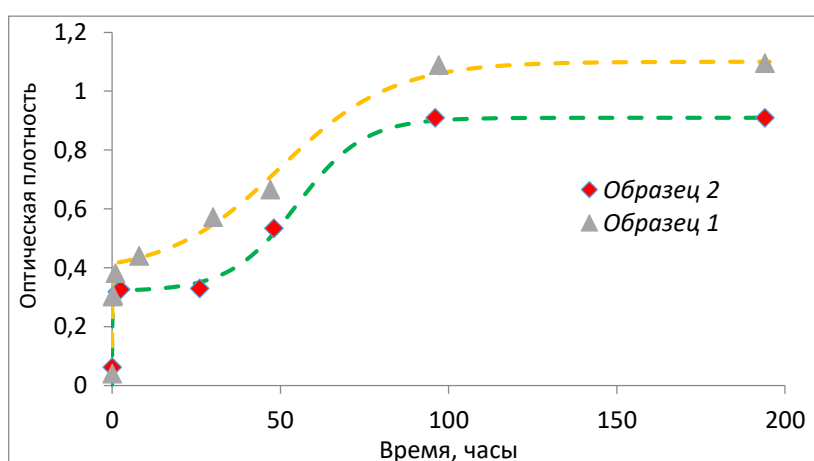


Рис. 3. Зависимость количества $[\text{AuCys}]_n$, выделившегося из полимерных образцов в раствор фосфатного буфера, от времени

Полученные результаты по кинетике выделения $[\text{AuCys}]_n$ в течение 7 дней были аппроксимированы с помощью модели Галлахера и Корригана. Были определены константы скоростей процесса выделения $[\text{AuCys}]_n$ из пленок ПЛ в течение первого часа и после двух дней выдерживания

в растворе буфера при температуре 37 °С. Тангенс угла наклона каждой прямой представляет собой эффективную константу скорости процесса выделения добавки, значения которых представлены в таблице.

Параметры модели Галлахера и Корригана для кинетики выделения $[\text{AuCys}]_n$ из полимерных образцов

Образец	k_1 , мкг/час	k_2 , мкг/час	f_b , мкг	f_{max} , мкг	R^2
1	74	0,6	3,9	9,9	0,987
2	74	0,9	2,9	8,3	0,976

Таким образом, полученные в данной работе с использованием структурно-механической модификации по механизму крейзинга пленки полилактида, содержащие функциональную добавку, могут быть перспективными для использования в медицине в качестве биорезорбируемых материалов с биологической активностью для применения в ФЗТ и контролируемые сроки выделения функциональной добавки, в том числе с отложенным действием.

Выводы

1. Проведена оптимизация условий синтеза комплексных соединений цистеин-золото. Показано влияние рН среды на размер и морфологию образующихся частиц комплекса, а именно: с увеличением рН размер частиц линейно уменьшается вследствие образования растворимой формы комплекса типа $[\text{Au}(\text{SR})_2]^-$.
2. Получены и охарактеризованы нанокпозиционные материалы на основе полилактида и соединений золота со средним размером частиц 5–20 нм путем прямого синтеза в порах полимерной матрицы, сформированных по механизму крейзинга.
3. Изучены особенности кинетики выделения комплексного соединения золота с цистеином из пористой матрицы полилактида. Обнаружено, что она может быть описана моделью Галлахера и Корригана.

Список источников

1. The study of hyaluronic acid compounds for neutron capture and photon activation therapies / S. N. Koryakin [et. al.] // Central European J. Biology. 2014. No. 9 (10). P. 922–930.
2. Solvent Crazed PET Fibers Imparting Antibacterial Activity by Release of Zn^{2+} / O. Weichold [et. al.] // Polym. Sci. 2009. No. 112. P. 2634–2640.
3. Goldade V. A., Pinchuk L. S., Vinidiktova N. S. Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism // Polym. Process. 2010. Vol. 25. P. 199–204.
4. Arzhakova O. V., Dolgova A. A., Volynskii A. L. Mesoporous and Nanocomposite Fibrous Materials Based on Poly(ethylene terephthalate) Fibers with High Craze Density via Environmental Crazing: Preparation, Structure, and Applied Properties // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. Vol. 11 (20). P. 18701–18710. doi:10.1021/acsami.9b02570.
5. Mironov I. V., Kharlamova V. Yu. On the Complexation of Gold(I) with Glutathione in Aqueous Solutions // J. Solution Chemistry. 2020. Vol. 49 (5). P. 583–597.
6. Howard-Lock H. E. Structures of gold(I) and silver(I) thiolate complexes of medicinal interest: a review and recent results // Met. Based Drugs. 1999. Vol. 6. P. 201–209.
7. Reactions of model proteins with aurothiomalate, a clinically established gold(I) drug: the comparison with auranofin / F. Darabi [et. al.] // J. Inorg. Biochem. 2015. Vol. 149. P. 102–107.
8. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials / E. S. Trofimchuk [et. al.] // Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30. P. 171–173.

References

1. Koryakin S. N., Yadrovskaya V., Beketov E. E., Isaeva E. V. The study of hyaluronic acid compounds for neutron capture and photon activation therapies. *Central European Journal of Biology*, 2014, No. 9 (10), pp. 922–930.
2. Weichold O., Goel P., Lehmann K.-H., Möller M. Solvent Crazed PET Fibers Imparting Antibacterial Activity by Release of Zn^{2+} . *Polymer Science*, 2009, No. 112, pp. 2634–2640.
3. Goldade V. A., Pinchuk L. S., Vinidiktova N. S. Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism. *International Polymer Processing*, 2010, Vol. 25, pp. 199–204.
4. Arzhakova O. V., Dolgova A. A., Volynskii A. L. Mesoporous and Nanocomposite Fibrous Materials Based on Poly(ethylene terephthalate) Fibers with High Craze Density via Environmental Crazing: Preparation, Structure, and Applied Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, Vol. 11 (20), pp. 18701–18710. doi:10.1021/acsami.9b02570.
5. Mironov I. V., Kharlamova V. Yu. On the Complexation of Gold(I) with Glutathione in Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 2020, Vol. 49 (5), pp. 583–597.
6. Howard-Lock H. E. Structures of gold(I) and silver(I) thiolate complexes of medicinal interest: a review and recent results. *Metal Based Drugs*, 1999, Vol. 6, pp. 201–209.
7. Darabi F., Marzo T., Massai L., Scaletti F., Michelucci E., Messori L. Reactions of model proteins with aurothiomalate, a clinically established gold(I) drug: the comparison with auranofin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, Vol. 149, pp. 102–107.
8. Trofimchuk E. S., Moskvina M. A., Ivanova O. A., Potselev V. V., Demina V. A., Nikonorova N. I., Bakirov A. V., Sedush N. G., Chvalun S. N. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials. *Mendelevov Communications*, 2020, Vol. 30, pp. 171–173.

Информация об авторах

В. В. Поцелеев — студент;

Е. С. Трофимчук — кандидат химических наук, старший преподаватель;

С. А. Успенский — кандидат химических наук.

Information about the authors

V. V. Potselev — Student;

E. S. Trofimchuk — PhD (Chemistry), Senior Lecturer;

S. A. Uspenskii — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 661.715.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.013

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕКОТОРЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ И РАЗБАВИТЕЛЯХ

Артем Юрьевич Соколов¹, Алексей Владимирович Добрынин², Александр Георгиевич Касиков³

^{1,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

²*АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия*

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

²*dobryninAVI@kolagmk.ru*

³*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Представлены данные об изменении массы полипропилена в некоторых органических разбавителях и экстрагентах. Установлено, что набухание полипропилена в органических соединениях увеличивается в ряду октанол-1 < ундеканон-2 < октанон-2 < алифатический разбавитель < ароматический разбавитель. Изучена набухаемость полипропилена в действующем производстве на стадии цинкоочистки никелевого электролита предприятия АО «Кольская ГМК».

Ключевые слова:

полипропилен, экстрагенты, инертные разбавители

Для цитирования:

Соколов А. Ю., Добрынин А. В., Касиков А. Г. Изучение поведения полимерных материалов в некоторых экстрагентах и инертных разбавителях // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 73–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.013.

Original article

STUDY OF THE BEHAVIOR OF POLYMERIC MATERIALS IN SOME EXTRACTANTS AND DILUENTS

Artem Yu. Sokolov¹, Alexey V. Dobrynin², Alexandr G. Kasikov³

^{1,3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

²*JSC "Kola MMC", Monchegorsk, Russia*

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

²*dobryninAVI@kolagmk.ru*

³*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The paper presents data on the change in the mass of polypropylene in some organic diluents and extractants. It has been established that the swelling of polypropylene in organic compounds increases in the series 1-octanol < 2-undecanone < 2-octanone < aliphatic diluent < aromatic diluent. The swelling of polypropylene in the current production at the stage of zinc cleaning of the nickel electrolyte of the JSC Kola MMC was studied.

Keywords:

polypropylene, extractants, inert diluents

For citation:

Sokolov A. Yu., Dobrynin A. V., Kasikov A. G. Study of the behavior of polymeric materials in some extractants and diluents // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 73–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.013.

Введение

Жидкостная экстракция является одним из важнейших инструментов переработки бедного, комплексного и вторичного сырья. На сегодняшний день экстракционные процессы широко применяются в цветной металлургии, особенно при производстве меди. Жидкостная экстракция также используется для получения кобальта, никеля и цинка, большинства редких элементов (в первую

очередь радиоактивных — обогащение урана и др.), с которых и началось активное внедрение экстракционных технологий в промышленность, а также тугоплавких (молибден, вольфрам, ниобий, тантал, рений, ванадий, цирконий, гафний), рассеянных (галлий, индий и др.), редкоземельных (скандий, лантаноиды и т. п.) и благородных (палладий, золото и др.) металлов [1].

В связи с активным и повсеместным распространением экстракционных процессов в гидрометаллургии возникает проблема поиска исходного материала как для лабораторных, так и для промышленных экстракционных установок. Все большую популярность набирает производство химического оборудования из полимерных материалов, в частности из полипропилена (ПП). Полипропиленовые емкости применяют в производственной сфере. Они востребованы в сельском хозяйстве, промышленности, строительной сфере, их используют для переработки, хранения, транспортировки химических веществ и технических жидкостей (нефтепродуктов, реагентов), а также для изготовления септиков, пожарных резервуаров, жируловителей и других конструкций [2]. Кроме того, из полипропилена изготавливают и экстракционное оборудование для лабораторных, опытных и промышленных нужд [2–4]. Несмотря на химическую стойкость [5], полипропилен подвержен взаимодействию алифатических и ароматических углеводородов [6], которые зачастую применяются в качестве разбавителей в экстракционных процессах.

В связи с этим целью работы является изучение поведения полипропилена в среде некоторых экстрагентов и промышленных инертных разбавителях.

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

В ходе работы образцы ПП шириной b 10 мм помещали в органическую среду и выдерживали при температуре 40 °С в течение 2208 часов (или трех месяцев). В качестве инертных разбавителей использовали инертный алифатический разбавитель Escaid 100 и ароматический разбавитель Solgad 150, в качестве индивидуальных экстрагентов — октанол-1, октанон-2 и ундеканон-2, в качестве экстракционных смесей — 30 %-й раствор ТАА в Solgad 150 и 20 %-й раствор ТАА в Escaid 100 с добавлением 10 % спиртов C_8+C_{10} (октанол-1 + деканол-1 в приблизительном соотношении 1:1) в качестве модификатора. При замере массы образцы ПП извлекались из органической фазы, промывались водой и высушивались до постоянной массы.

Результаты исследований

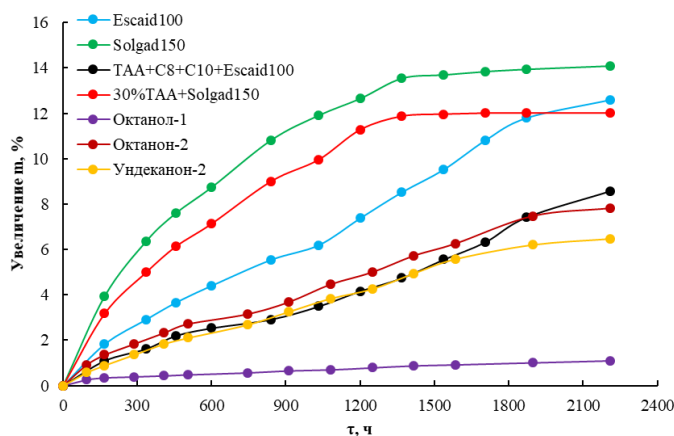


Рис. 1. Увеличение массы ПП в органической фазе разного состава

массы приводит октанол-1, который за три месяца составил 1,1 %, в то время как алифатические кетоны октанон-2 и ундеканон-2 приводят к увеличению массы на 7,8 и 6,5 % соответственно.

Полученные данные по уширению образцов ПП после контакта с органическими растворами согласуются с зависимостями увеличения массы пластика: максимальное уширение наблюдается после контакта с инертными разбавителями, минимальное — после контакта с октанолом-1 (рис. 2).

Образцы полипропилена в ходе работы помещали в органическую среду и выдерживали при температуре 40 °С в течение 2208 часов (трех месяцев). Полученные результаты изменения массы представлены на рис. 1.

Установлено, что наибольший рост массы образцов полипропилена наблюдается в инертных ароматическом (Solgad 150) и алифатическом (Escaid 100) разбавителях. При этом увеличение массы полипропилена в экстракционных смесях триоктил- и тридециламинов (ТАА) в ароматическом и алифатическом разбавителе приводит к меньшему набору массы, чем чистый разбавитель. Среди кислородсодержащих органических веществ к меньшему росту

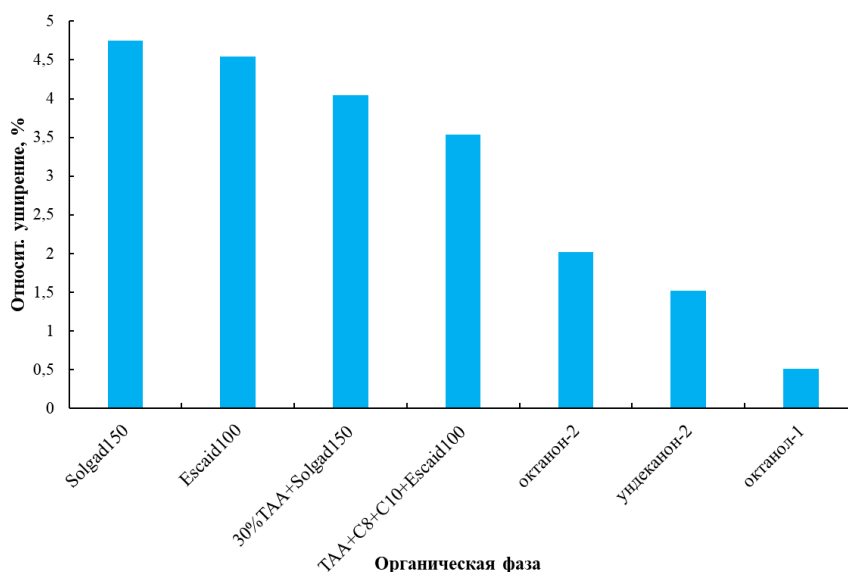


Рис. 2. Ушрение полипропилена после выдержки в органических растворах

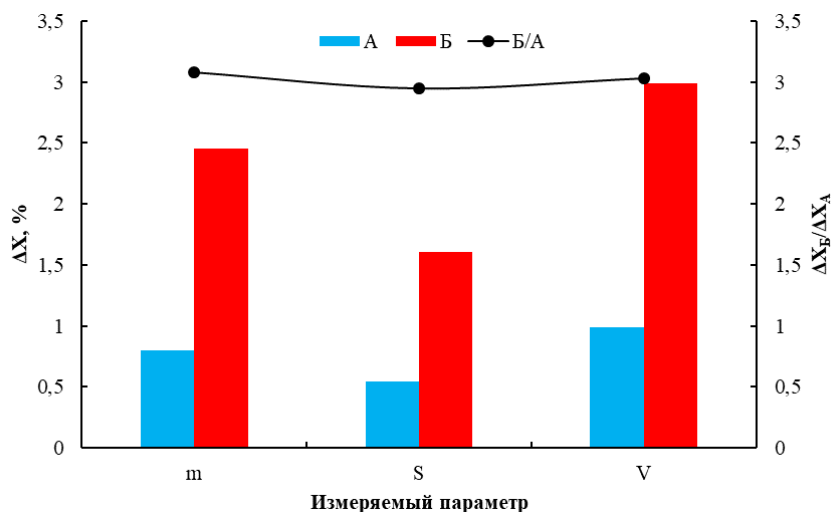


Рис. 3. Изменение массы, площади и объема образцов полипропилена при равной длине и высоте и различной ширине b : А — 30,05 мм, Б — 10,1 мм

При рассмотрении чистых веществ и разбавителей можно заключить, что склонность к сорбции полипропиленом увеличивается в ряду:

октанол-1 < ундеканон-2 < октанон-2 < алифатический разбавитель < ароматический разбавитель.

При рассмотрении углеводородов ароматические соединения в большей степени подвержены сорбции на ПП, что согласуется с литературными данными [7]. Также известно, что сорбция алканов на ПП уменьшается с ростом длины углеводородной цепи, так как с увеличением длины углеводородного радикала наблюдается большее сопротивление диффузии [8]. Скорее всего, этим же эффектом обусловлена большая склонность сорбции для октанона-2 по сравнению с ундеканоном-2. Наименьшие изменения ПП в среде октанола-1, вероятно, связаны с его стойкостью в спиртах. Например, известно, что полипропилен более устойчив к воздействию циклогексанола по сравнению с циклогексаном [6]. Аналогичная зависимость наблюдается и в результатах исследования: октанол-1 в меньшей степени приводит к набуханию ПП, чем октанон-2.

Испытания стойкости образцов полипропилена в реальном производстве проводили на перделе цинкоочистки никелевого электролита экстракционной смесью состава: 10 % ТАА, 10 % C₈+C₁₀, 80 % Escaid 100 — при температуре 40 °С в течение 840 часов (35 сут).

Установлено, что образцы разной ширины (*b*) сорбируют одинаковую массу органической фазы, а отношение изменения измеряемых массы, площади поверхности и объема образцов примерно равно 3 (рис. 3).

Таким образом, образцы полипропилена в целом сорбируют органическую фазу на поверхности, что приводит к увеличению их размера и, следовательно, к увеличению занимаемой площади, что необходимо учитывать при установочных работах промышленных экстракторов. Кроме того, после сорбции возможно изменение физических свойств поверхности ПП, что может привести к деформации экстрактора.

Выводы

Представленные данные по поведению полипропилена в некоторых экстрагентах и разбавителях позволяют подобрать оптимальный состав экстрагента при использовании полипропиленовых экстракторов. Так, в промышленных масштабах предпочтительнее применение алифатического, а не ароматического разбавителя, поскольку он вызывает меньшие изменения полипропилена. Кислородсодержащие экстрагенты, в особенности спирты, в меньшей степени взаимодействуют с ПП, что говорит о возможности их использования в полипропиленовых экстракторах.

Список источников

1. Применение и перспективы расширения использования экстракционных технологий при переработке отходов и промпродуктов цветной металлургии Арктической зоны / А. М. Дворникова и др. // Вестник Кольского научного центра. 2021. Т. 13, № 3. С. 12–17.
2. Емкости полипропиленовые // АО «Русредмет»: сайт. URL: <https://rusredmet.ru/emkosti-polipropilenuye> (дата обращения: 28.03.2023).
3. Патент № 2720797 Российская Федерация, МПК В01Д 11/04(2006.01). Многоступенчатый смесительно-отстойный экстрактор: № 2019139933; заявл. 06.12.2019; опубл. 13.05.2020 / Лесив А. В., Титов Д. В., Герасимчук Е. А.; ООО «Инновационные химические технологии». Бюл. № 14. 14 с.: ил.
4. Патент № 2566137 Российская Федерация МПК В01Д 11/04(2006.01). Центробежный экстрактор: № 2013146615/05; заявл. 22.10.2013; опубл. 20.10.2015 / Абрамов А. М. [и др.]; ООО «САГА-Сервис». Бюл. № 29. 8 с.: ил.
5. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Химия, 1975. 816 с.
6. Химическая стойкость полипропилена к различным жидкостям при 20 °С, 60 °С, 100 °С, не подвергнутого механическому воздействию: [справ. табл.] / ООО «ЛАДА-ЛИСТ». 2016. 7 с. URL: https://www.zuroplast.ru/wp-content/uploads/2016/02/himicheskaya_stoykost_PP.pdf (дата обращения: 28.03.2023).
7. Эльберт А. А. Разделение жидких органических смесей диффузионным проникновением через непористые полимерные мембраны // Успехи химии. 1973. Т. XLII, вып. 12. С. 2130–2151.
8. Aminabhavi T. M., Phayde H. T. S. Molecular transport of alkanes through thermoplastic miscible blends of ethylene-propylene random copolymer and isotactic polypropylene // J. Applied Polymer Sci. 1995. Vol. 55, No. 9. P. 1335–1352.

References

1. Dvornikova A. M., Shchelokova E. A., Sokolov A. Y., Kasikov A. G. Primeneniye i perspektivy rasshireniya ispol'zovaniya ekstraktsionnykh tekhnologiy pri pererabotke otkhodov i promproduktov tsvetnoy metallurgii Arkticheskoy zony [Application and prospects for expanding the use of solvent extraction in the processing of waste and industrial semi-products of the Russian Arctic zone non-ferrous

- metallurgy]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Herald of the Kola Science of RAS], 2021, Vol. 13, No. 3, pp. 12–17. (In Russ.).
2. Yemkosti polipropilenovyye. Available at: <https://rusredmet.ru/emkosti-polipropilenovye> (accessed 28.03.2023).
 3. Lesiv A. V., Titov D. V., Gerasimchuk E. A. *Patent No. 2720797 Rossijskaya Federaciya, MIIK B01D 11/04(2006.01). Mnogostupenchatyy smesitel'no-otstoynnyy ekstraktor* [Multi-stage mixing-and-settling extractor], No. 2019139933; zajavl. 06.12.2019; opubl. 13.05.2020, Bjul. No. 14, 14 p. (In Russ.)
 4. Abramov A. M., Sobol' J. B., Jachmenev A. A., Donetskij E. N., Polumiev L. V., Solodovnikov A. V. *Patent No. 2566137 Rossijskaya Federaciya, MIIK B01D 11/04(2006.01). Tsentrobezhnnyy ekstraktor* [Centrifugal extractor], No. 2013146615/05; zajavl. 22.10.2013; opubl. 20.10.2015, Bjul. No. 29, 8 p. (In Russ.).
 5. Vorobieva G. Ya. *Korroziionnaya stoykost' materialov v agressivnykh sredakh* [Corrosion resistance of materials in aggressive environments]. Moscow, Khimiya, 1975, 816 p.
 6. *Khimicheskaya stoykost' polipropilena k razlichnym zhidkostyam pri 20 °C, 60 °C, 100 °C, ne podvergnutogo mekhanicheskomu vozdeystviyu* [Chemical resistance of polypropylene to various liquids at 20 °C, 60 °C, 100 °C, not subjected to mechanical action], 2016, 7 p. (In Russ.). Available at: https://www.zuoplast.ru/wp-content/uploads/2016/02/himicheskaya_stoykost_PP.pdf (accessed 28.03.2023).
 7. Elbert A. A. Razdelenie zhidkih organicheskikh smesej diffuzionnym proniknoveniem cherez neporistye polimernye membrany [Separation of liquid organic mixtures by diffusion penetration through non-porous polymeric membranes]. *Uspekhi himii* [Russian Chemical Reviews], 1973, Vol. XLII, No. 12, pp. 2130–2151. (In Russ.).
 8. Aminabhavi T. M., Phayde H. T. S. Molecular transport of alkanes through thermoplastic miscible blends of ethylene-propylene random copolymer and isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, Vol. 55, No. 9, pp. 1335–1352.

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — аспирант;

А. В. Добрынин — главный специалист НТЦ АО «Кольская ГМК»;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

A. Y. Sokolov — PhD Student;

A. V. Dobrynin — Chief specialist of the RDC of “Kola MMC”;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 669.25
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЫ И ОБОРУДОВАНИЯ В НОВОМ КОБАЛЬТОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Николай Михайлович Тарасенко¹, Александр Павлович Тюкин², Александр Георгиевич Касиков³

^{1,2}АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹tarasenkonn@kolagmk.ru

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Аннотация

Проведены пуско-наладочные работы по введению в строй экстракционного оборудования в новой схеме экстракционного извлечения кобальта с использованием третичного амина из растворов от гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов. В результате оптимизации экстракционных процессов получены концентрированные растворы хлорида кобальта, пригодные для производства товарного кобальта.

Ключевые слова:

кобальт, экстракция, третичные амины, экстрактор, хлорид кобальта

Для цитирования:

Тарасенко Н. М., Тюкин А. П., Касиков А. Г. Промышленное освоение экстракционной схемы и оборудования в новом кобальтовом производстве АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 78–83. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014.

Original article

INDUSTRIAL DEVELOPMENT OF THE EXTRACTION SCHEME AND EQUIPMENT IN THE NEW COBALT PRODUCTION OF THE KOLA MMC

Nikolay M. Tarasenko¹, Alexander P. Tyukin², Alexander G. Kasikov³

^{1,2}JSC "Kola Mining and Metallurgical Company", Monchegorsk, Russia

³I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹tarasenkonn@kolagmk.ru

³cobaltag@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

Annotation

Commissioning works on commissioning of extraction equipment in a new scheme of cobalt extraction using tertiary amine from solutions from hydrochloride leaching of hydrated cobalt concentrates were carried out. As a result of optimization of extraction processes, concentrated solutions of cobalt chloride suitable for the production of commercial cobalt were obtained.

Keywords:

cobalt, extraction, tertiary amines, extractor, cobalt chloride

For citation:

Tarasenko N. M., Tyukin A. P., Kasikov A. G. Industrial development of the extraction scheme and equipment in the new cobalt production of the Kola MMC / N. M. Tarasenko, // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 78–83. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.014.

Введение

Кобальт является одним из наиболее значимых критических металлов, спрос на который растет с каждым годом. Увеличение потребления кобальта в последнее время вызвано в первую очередь его использованием для получения электродных материалов и в производстве спецтехники [1–4]. В России единственным крупным производителем кобальта с 2015 г. является АО «Кольская ГМК», где этот металл получают методом электроэкстракции из растворов хлорида кобальта [5]. Технология основана

на предварительной экстракционной очистке с использованием третичных аминов хлоридных никель-кобальтовых растворов от меди и цинка, двухступенчатой экстракции кобальта и части примесей, промывке экстракта от никеля раствором соляной кислоты и анолита и реэкстракции кобальта водой. В связи с аварийным выходом из строя в сентябре 2022 г. экстракционного оборудования возникла острая необходимость его быстрой замены.

На комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» имелись полиэтиленовые экстракторы, предназначенные для экстракции серной кислоты из упаренных растворов медного производства, изготовленные фирмой «Минпрок» по чертежам ИХТРЭМС КНЦ РАН более 20 лет назад. Количество исправных экстракторов составило 18 единиц, что меньше, чем ранее использовалось в кобальтовом производстве. С учетом предыдущих исследований и работы опытно-промышленной установки по получению кобальтовых солей из гидратных кобальтовых концентратов [5] было предложено не проводить экстракционную очистку никель-кобальтовых растворов от меди, а вернуться к очистке от нее методом цементации, которую ранее осуществляли с использованием никелевого порошка трубчатых печей. Однако цементация на никелевом порошке не обеспечивала глубокой очистки растворов от меди, поэтому было предложено ее проводить с использованием более активных осадителей в виде металлического железа и серы. Промышленные испытания способа цементационного осаждения показали возможность снижения концентрации меди в концентрированном хлоридном никель-кобальтовом растворе до 5 мг/л [6], что позволило направлять очищенные растворы на дальнейшую экстракционную переработку.

Цель настоящей работы состояла в быстром освоении новой схемы и экстракционного оборудования на площадях бывшего цеха меди.

Освоение первой нитки экстракционного извлечения кобальта

Экстракционный участок с использованием полиэтиленовых трубчатых экстракторов (рис. 1) был организован в кратчайший срок в здании бывшего цеха меди силами специалистов Кольской ГМК и АО «ГК «Русредмет»». Экстракционная схема включала трехступенчатую экстракцию, кислотную промывку экстракта от примесей никеля, свинца и марганца, 8-ступенчатую реэкстракцию кобальта и 2-ступенчатую реэкстракцию примесей.



Рис. 1. Каскад полиэтиленовых экстракторов, установленный на площадке бывшего цеха меди

Перед запуском в производство каждый экстрактор прошел техническое обслуживание в ремонтно-механическом цехе, где были обновлены уплотнительные прокладки, очищены и проверены всех резьбовые соединения, а также с целью выявления протечек реализована

предварительная опрессовка перед установкой на технологическое место. Так как экстракторы проектировались для другого технологического процесса, смонтировали стенд для испытаний каждого экстрактора с целью проверки их работоспособности на действующих технологических растворах. Данный стенд был создан и для установления производительности экстракторов на планируемой экстракционной системе.

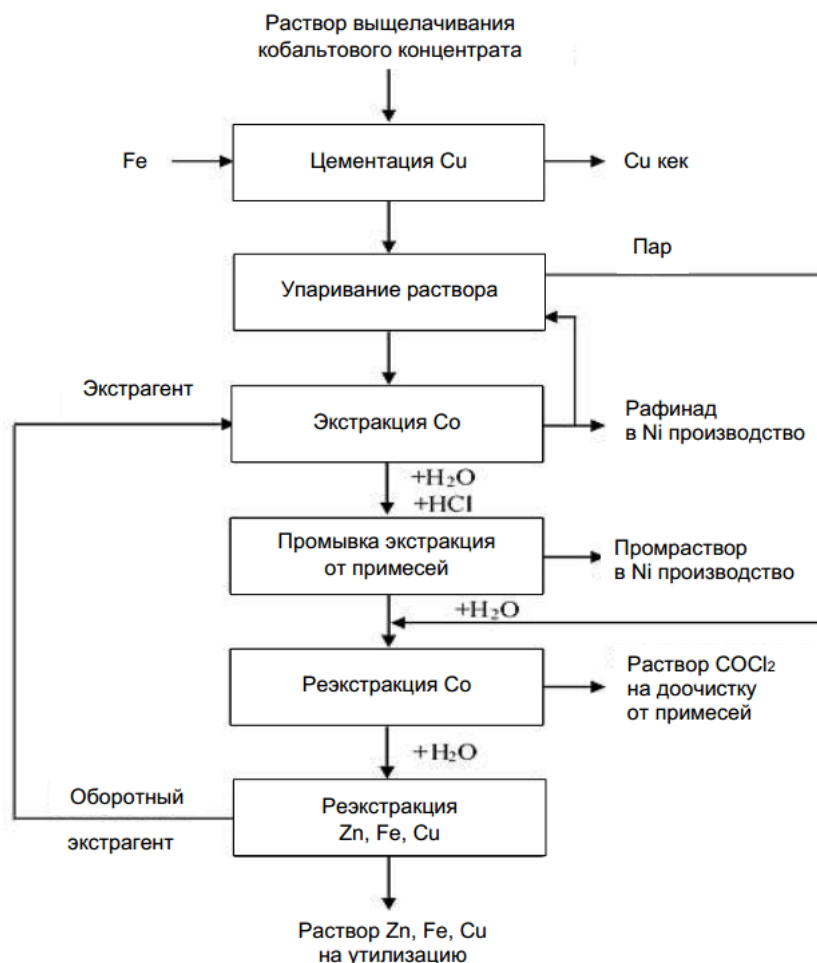


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки растворов от гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов

Перед пуском экстракции кобальта осуществлен предварительный перевод третичного амина в хлоридную форму с помощью концентрированной соляной кислоты на кислотном каскаде. Далее для обеспечения высокого хлоридного фона, необходимого для экстракции хлорокомплекса кобальта (II) осуществлен запуск выпарной установки и всего передела экстракционной переработки никель-кобальтовых растворов согласно схеме (рис. 2). Схема, с учетом отсутствия достаточного количества экстракционного оборудования при возобновлении производства кобальта, исключала проведение операций экстракции меди, отсутствовал также каскад обеднения кобальта. Кроме того, из-за переноса кобальтового производства в цех меди стало невозможным использование католита на стадиях промывки и реэкстракции кобальта. Вследствие чего для промывки кобальтового экстракта использовали 28–30 %-ю соляную кислоту. В пусковой период наблюдалось повышенное содержание кислоты в рафинате и реэкстракте кобальта. Высокое содержание кислоты в рафинате обусловлено присутствием соляной кислоты в оборотной органике. Кислотность в рафинате нормализовалась

спустя четыре круга оборота органики через систему. Первоначальная версия повышенного содержания кислоты в реэкстракте кобальта была аналогична той, что и в рафинате, но кислотность не снижалась вплоть до 20 оборотов органики. Испытания показали, что при подаче соляной кислоты в 8-й экстрактор каскада промывки (табл. 1) происходила частичная реэкстракция кобальта, а соляная кислота, наоборот, экстрагировалась третичным амином, что хорошо согласуется с возможностью третичных аминов к сверхэквивалентной экстракции кислоты [6]. Изменение концентрации кислоты и кобальта по ступеням каскада представлено в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации HCl и Co по ступеням каскада промывки.
 Исходная концентрация кобальта в экстракте 14,9 г/л

Элемент, кислота	Фазы	Номера экстракторов промывного каскада				
		4	5	6	7	8
HCl	Органическая	5,3	6,6	9,3	11,3	11,9
	Водная	190,8	228,9	252,2	274,4	227,3
Co	Органическая	14,2	13,8	14,2	13,3	13,7
	Водная	23,2	11,7	7,24	5,10	7,8

Для уменьшения кислотности реэкстракта кобальта были предприняты меры по снижению содержания кислоты в промывном каскаде путем разбавления водной фазы в двух экстракторах на конце каскада выхода органической фазы. При помощи данного мероприятия удалось снизить кислотность в реэкстракте кобальта на 35–40 %, что по-прежнему не было удовлетворительно для правильного ведения технологического процесса. Следующая мера по снижению кислотности заключалась в тонкой настройке работы экстракторов промывки путем исключения турбулентности в воронке перелива органики, снижения переизмельчения эмульсии в камерах смешения и увеличения слоя органики в отстойниках экстракторов. Благодаря проведенным мероприятиям удалось привести к соответствию кислотность в кобальтовом реэкстракт.

Освоение второй нитки экстракционного оборудования



Рис. 3. Полипропиленовый экстрактор производства «Русредмет» во второй нитке экстракции кобальта

Имеющиеся в наличии экстракторы все же не могли обеспечить потребности в металлическом кобальте, и поэтому в «Русредмете» в сжатые сроки изготовили новые экстракционные аппараты (рис. 3). В отличие от трубчатых экстракторов они имели более рациональную форму и были изготовлены из полипропилена, который считается более устойчивым материалом по сравнению с полиэтиленом. После поступления экстрактов на промышленную площадку все аппараты успешно прошли гидравлические испытания на стенде, после чего установлены на технологические места. Для ускорения процесса запуска второго этапа экстракторы промывного каскада были настроены по аналогии с экстракторами первого этапа. Благодаря опытам первого

этапа запуск второго этапа реализован в кратчайшие сроки, однако в процессе эксплуатации выявили негерметичность соединений и подвижность части гидрозатвора со стационарной его частью.

Оперативно проведена модернизация гидрозатворов путем установки инертного уплотнительного кольца на подвижную часть гидрозатвора с предварительной фрезеровкой посадочного места для уплотнения на нем. Все это обеспечило устойчивую работу второй нитки экстракционного оборудования.

В результате точного регулирования работы экстракционных каскадов и согласования их работы в марте 2023 г. получены реэкстракты, содержащие более 120 г/л кобальта и всего 1–3 мг/л никеля (табл. 2), чего ранее не достигалось в кобальтовом производстве Кольской ГМК. Как следствие, содержание никеля в катодном металле, по сравнению с 2022 г., снизилось, причем его поступление связано не с кобальтовым реэкстрактом, а с частичным растворением никелированных тоководов.

Таблица 2

Усредненные значения содержания HCl и металлов в кобальтовых реэкстрактах, март 2023 г.

Кобальтовые реэкстракты, полученные на первой и второй нитках	Компоненты							
	Ni, мг/л	Co, г/л	HCl, г/л	Fe, г/л	Mn, мг/л	Zn, мг/л	Pb, мг/л	Cu, мг/л
Первая нитка (каскад полиэтиленовых экстракторов)	3	127	37,9	0,87	1,9	0,17	< 0,05	0,18
Вторая нитка (каскад полипропиленовых экстракторов)	1	122	36,6	1,65	5,6	0,12	< 0,05	0,11

Среднее содержание меди и цинка в кобальтовых реэкстрактах на вновь построенном участке несколько выросло в связи с тем, что был исключен каскад экстракции меди. В данный момент планируется запуск технологии, обеспечивающей снижение поступления меди и цинка в реэкстракт кобальта.

Таким образом, в АО «Кольская ГМК» всего через несколько месяцев после начала проведения оперативных мероприятий стали выпускать товарный кобальт, необходимый для производства отечественных спецматериалов.

Список источников

1. Потылицын В. А. Производство и потребление кобальта // Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 6–10.
2. Исследования и разработки ИХТРЭМС КНЦ РАН в области материаловедения для решения задач специальной техники / В. Т. Калинин [и др.] // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 3. С. 177–182.
3. ИТС 12–2019. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство никеля и кобальта» // Кодекс: сайт. 2020. 230 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/564068891> (дата обращения: 05.02.2023).
4. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Хомченко О. А. Освоение экстракционной технологии нового кобальтового производства в АО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. 2018. № 1 (901). С. 14–19.
5. Результаты обследования и анализ работы экстракционного передела опытно-промышленной установки комбината «Североникель» по производству основного карбоната кобальта / А. Г. Касиков [и др.] // Неделя химических технологий в Санкт-Петербурге (28–31 октября 2022 г.): сб. материалов конф. 2022. С. 110–114.
6. Глубокая медоочистка никель-кобальтовых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» / М. И. Рябушкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 218–222.
7. Banda R., Nguyen H., Sohn S. H., Lee M. S. Recovery of HCL from chloride leach solution of spent hds catalyst by solvent extraction // Chem. Process Eng. 2013. Vol. 34 (1). P. 153–163.

References

1. Potylitsyn V. A. Proizvodstvo i potreblenie kobal'ta [Production and consumption of cobalt]. *Cvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 2015, No. 1, pp. 6–10. (In Russ.).

2. Kalinnikov V. T., Kasikov A. G., Orlov V. M., Gpishin N. N., Fpejdin B. M. Issledovaniya i razrabotki IHTREMS KNC RAN v oblasti materialovedeniya dlya resheniya zadach special'noj tekhniki [Researches and developments of IHTREMS KSC RAS in the field of materials science for solving problems of special equipment]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2009, Vol. 10, No. 3, pp. 177–182. (In Russ.).
3. *ITS 12–2019. Informacionno-tekhnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam "Proizvodstvo nikelya i kobal'ta"* [ITS 12–2019. Information and Technical Reference Book on the best available technologies "Production of nickel and cobalt"]. 2020, 230 p. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/564068891> (accessed: 05.02.2023).
4. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. Osvoenie ekstrakcionnoj tekhnologii novogo kobal'tovogo proizvodstva v AO "Kol'skaya GMK" [Mastering the extraction technology of the new cobalt production in JSC "Kola MMC"]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2018, No. 1 (901), pp. 14–19. (In Russ.).
5. Kasikov A. G., Diakova L. V., Subach G. I., Homchenko O. A. Rezul'taty obsledovaniya i analiz raboty ekstrakcionnogo peredela opytно-promyshlennoj ustanovki kombinata «Severonikel'» po proizvodstvu osnovnogo karbonata kobal'ta [Results of investigation and analysis of extraction process of pilot plant of Severonickel Combine for production of basic cobalt carbonate]. *Sbornik materialov konferencii "Nedelya himicheskikh tekhnologij v Sankt-Peterburge" (28–31 oktyabrya 2022 g.)* [Collection of conference materials. Week of Chemical Technology in St. Petersburg. October 28–31, 2022], 2022, pp. 110–114. (In Russ.).
6. Ryabushkin M. I., Savos'kin D. S., Tyukin A. P., Rabchuk A. V., Smirnov K. V., Smirnov P. V., Stepanov D. V., Volchek K. M., Kasikov A. G. Glubokaya medeochistka nikel'-kobal'tovyh rastvorov akcionernogo obshchestva "Kol'skaya GMK" [Deep Copper Treatment of Nickel-Cobalt Solutions of Joint Stock Company "Kola MMC"]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol. 14, No. 2, pp. 218–222. (In Russ.).
7. Banda R., Nguyen H., Sohn S. H., Lee M. S. Recovery of HCL from chloride leach solution of spent hds catalyst by solvent extraction. *Chemical Engineering and Processing*, 2013, Vol. 34 (1), pp. 153–163.

Сведения об авторах

Н. М. Тарасенко — старший технолог;

А. П. Тюкин — кандидат технических наук, начальник научно-технического отдела;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

N. M. Tarasenko — Senior Technologist;

A. P. Tyukin — PhD (Engineering), Head of the Scientific and Technical Department;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 666.9.035
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМООЧИЩАЮЩЕЙСЯ СПОСОБНОСТИ БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂-SiO₂

Анна Васильевна Цырятьева¹, Вера Владимировна Тюкавкина²

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

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

Аннотация

Проведено определение самоочищающейся способности поверхности мелкозернистого бетона, содержащего наноразмерные частицы TiO₂-SiO₂, двумя методами: по измерению краевого угла смачивания и по изменению интенсивности окраски органического красителя. Установлено, что использование в составе мелкозернистого бетона отходов производства титаносиликатного сорбента способствует улучшению его технико-эксплуатационных характеристик и обеспечивает поверхность бетона способность к самоочищению. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента фотокаталитическая активность бетона возрастает.

Ключевые слова:

наночастицы TiO₂-SiO₂, фотокаталитическая активность, краевой угол смачивания, супергидрофильность

Для цитирования:

Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В. Определение самоочищающейся способности бетона, модифицированного наночастицами TiO₂-SiO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 84–89. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015.

Original article

DETERMINATION OF THE SELF-CLEANING ABILITY OF MODIFIED TiO₂-SiO₂ NANOCOMPOSITES CONCRETE

Anna V. Tsyryatieva¹, Vera V. Tyukavkina²

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

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1593-8782>*

Abstract

The effect of titanosilicate additive on the strength and self-cleaning properties of concrete mixes was studied. It was revealed that the titanosilicate additive helps to increase the strength of fine-grained concrete. The maximum increase in strength is observed when the content of the additive in the amount of 1 wt. %. There is a complete degradation of the organic dye on the surface of the concrete under the influence of both UV and visible light. The use of titanosilicate additive in the composition of the concrete mix will make it possible to obtain fine-grained concrete with increased strength and a self-cleaning surface.

Keywords:

titanosilicate powder, photocatalytic activity, contact angle, strength

For citation:

Tsyryatieva A. V., Tyukavkina V. V. Determination of the self-cleaning ability of modified TiO₂-SiO₂ nanocomposites concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 84–89. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.015.

Введение

Уровень загрязнения в крупных городах постоянно увеличивается, это приводит к загрязнению поверхности фасадов зданий и разрушению поверхности защитно-декоративных материалов. Одним из путей решения проблемы является использование фотокаталитических добавок в составе бетона или покрытия [1]. Однако эффективность применяемых фотокатализаторов на основе TiO₂ ограничена

ультрафиолетовой (УФ) областью света. Нами было показано, что использование нанодисперсных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ приводит к активации фотокаталитических процессов по поверхности цементного композита под воздействием как УФ, так и видимого света (ВС) [2]. Известно, что частицы TiO_2 могут проявлять фотокаталитические свойства, в частности, свойства фотоиндуцированной супергидрофильности, имеющей важное значение для строительных конструкций.

Супергидрофильные свойства позволяют поверхности материала притягивать воду, которая при попадании на поверхность превращается в водяную пленку. Вода в виде тонкой пленки растекается по поверхности и смывает грязь, что вызывает снижение проникновения агрессивных веществ в структуру бетонной конструкции и увеличивает срок службы конструкции.

Задача данной работы состоит в определении фотокаталитической активности мелкозернистого бетона (МЗБ), модифицированного наночастицами, различными методами.

Работа является продолжением ранее проведенных исследований, в которых было показана возможность создания цементных композитов на основе титаносиликатных порошков, обладающих улучшенными прочностными характеристиками и самоочищающейся поверхностью под воздействием УФ и ВС [2]. Также была показана эффективность их использования в составе МЗБ, установлено оптимальное количество добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, определены оптимальные условия введения их в состав бетонного раствора [3].

Материалы и методы

В данной работе в качестве фотокатализатора были использованы нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ТСС), являющиеся отходом технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, полученные по методике [4]. В работе применяли $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью $44 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 39 мас. % TiO_2 , 29 мас. % SiO_2 и 13 мас. % Na_2O . Фазовый состав представлен слабо раскристаллизованным иванюкитом, а также зоритом и натиститом.

Влияние нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на свойства мелкозернистого бетона изучали на образцах-балочках размером $40 \times 40 \times 16 \text{ см}$, которые твердели при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 90–95 %. В качестве вяжущего использовался портландцемент «ООО «Петербургцемент»», заполнитель — полифракционный песок с модулем крупности 2, 3, соотношение цемента к песку — 1:3. Содержание добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в бетонной смеси составляло 1–2 % от массы цемента. Для равномерного распределения добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ вводили в состав смеси совместно с СП на основе поликарбонилатного эфира Glenium® 51. Состав без добавки использовался в качестве контрольного образца для сравнения.

Определение фотокаталитической активности бетонов на основе титаносиликатного порошка проводили двумя методами.

Первый метод заключался в нанесении органического красителя метиленового синего (МС) (0,5 мас. % спиртовой раствор) на поверхность бетона, затем образцы подвергались облучению в видимой области спектра (дневной свет) и при освещении ультрафиолетом (УФ-лампа с интенсивностью излучения $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ и длиной волны 254 нм). Изменение интенсивности окраски МС фиксировали через каждые 8 часов в течение 88 часов при помощи портативного спектрофотометра (Capsure RM200, X-Rite). При помощи программного обеспечения Adobe Photoshop CS2 определялись составляющие трехмерного вектора, описывающего интенсивность окраски E (величины L^* , a^* , b^*), представляющие красно-зеленую, желто-голубую и белую части образца. Разница в цвете (ΔE) оценивалось по уравнению

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}.$$

Второй метод оценки способности к самоочищению поверхности модифицированного бетона проводился согласно ГОСТ Р 57255-2016. Эффективность оценки заключалась в измерении начального краевого угла смачивания поверхности МЗБ, обработанного олеиновой кислотой, выполняющей роль модельного загрязнителя, до облучения, через 1 и 4 часа обработки светом. Расстояние от лампы

до образцов МЗБ составляло 25 см. Измерение краевого угла смачивания проводилось при воздействии ультрафиолета и видимого света. Изображение капли проецировалось на цифровой фотоаппарат, затем измерялся КУС с использованием программного обеспечения ImageJ.

Результаты и обсуждение

Результаты изменения интенсивности окраски органического красителя, нанесенного на поверхность бетона под воздействием ультрафиолета и видимого света представлены на рис. 1. Из представленных данных видно, что МЗБ, модифицированный частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладает способностью к самоочищению под воздействием УФ и ВС, по сравнению с контрольным образцом. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента растет скорость разложения органического красителя. Полное обесцвечивание капли МС на поверхности МЗБ с 1, 2 % добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава под воздействием ультрафиолета наступило через 42, 36 и 62 часа, а под воздействием видимого света через 56, 48 и 88 часов соответственно. Проявление самоочищающей способности под воздействием УФ и ВС обусловлено микропористым строением кристаллической структуры наноразмерных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами получения титаносиликатного сорбента.

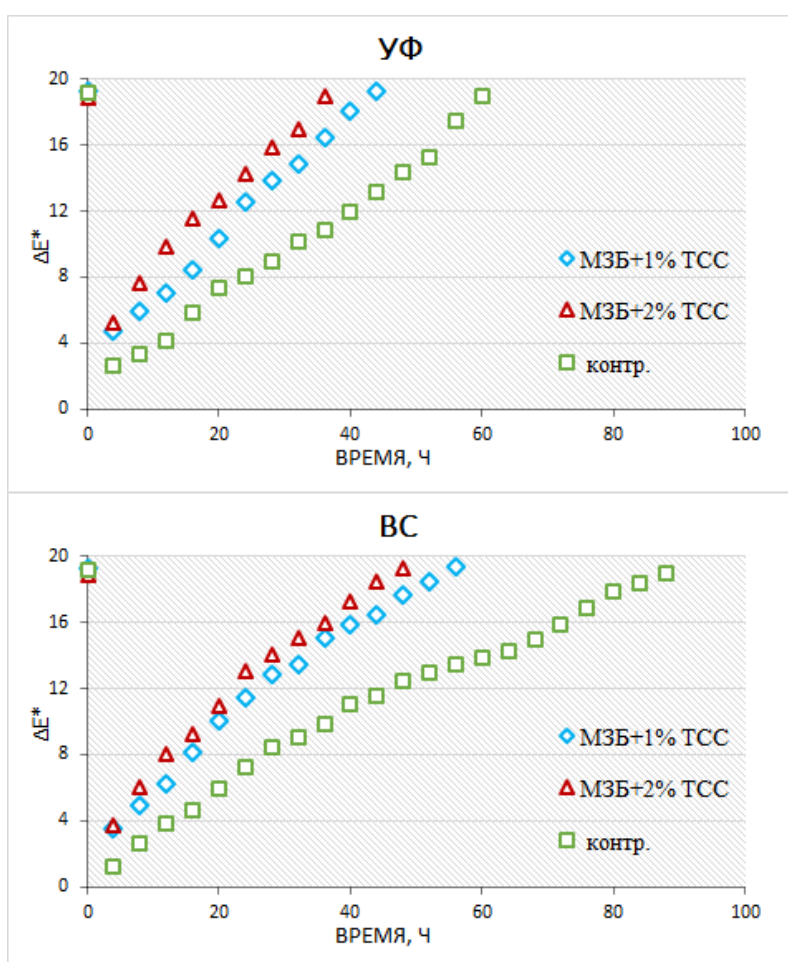


Рис. 1. Изменение степени разложения МС на поверхности бетона после воздействия УФ и ВС

Результаты измерения способности к самоочищению поверхности модифицированного МЗБ методом измерения КУС представлены на рис. 2, на котором видно, что начальный угол смачивания водой составляет 43–45°, следовательно, поверхность контрольного состава и модифицированного

МЗБ является гидрофильной (от 30–90°). Для бетонов, содержащих наноразмерные частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отмечено уменьшение значения КУС под воздействием света в результате фотокаталитического разложения олеиновой кислоты.

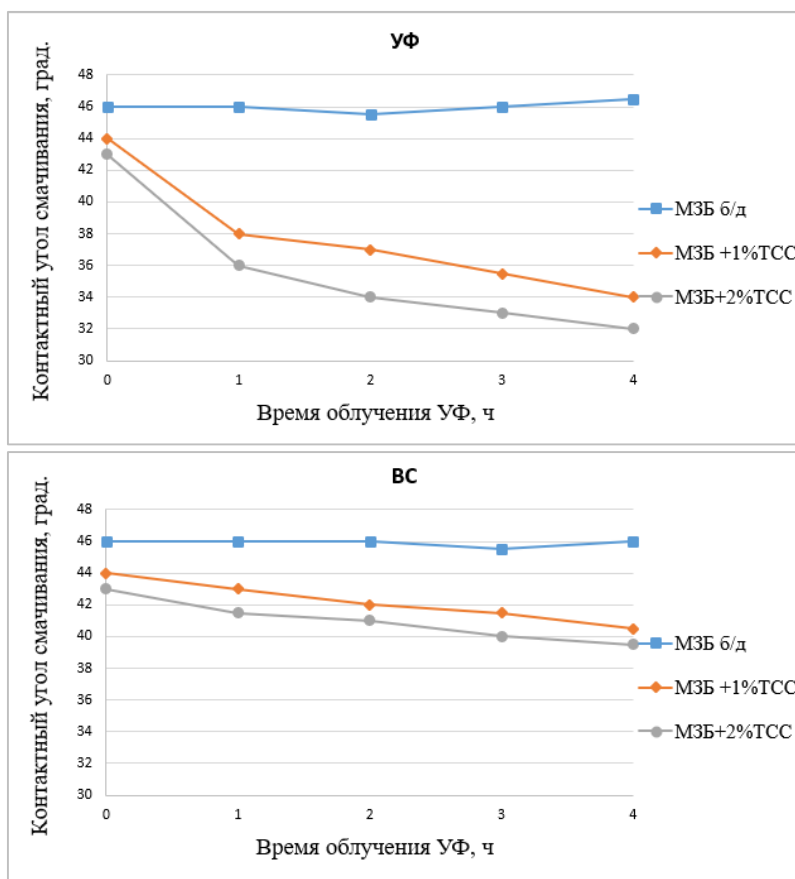


Рис. 2. Начальный контактный угол смачивания в зависимости от времени воздействия УФ и ВС для МЗБ содержащего 1 и 2 % нанокompозита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и для бездобавочного состава

Значения начального КУС составило 46° для контрольного состава, в то время как для МЗБ с нанокompозитами в составе КУС — 44° с 1 % нанокompозитов и 43° при содержании 2 % по массе цемента. Для бездобавочного состава значение начального КУС является стабильным и не изменяется в результате облучения УФ и ВС. Значение КУС для МЗБ с 1 % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ уменьшилось за 4 часа воздействия ультрафиолетом до 35°, при облучении ВС — до 42°. Для МЗБ, содержащего 2 % добавки ТСС, начальный КУС под УФ светом уменьшился до 32°, под ВС — до 41°. Снижение значения начального КУС после облучения поверхности модифицированных бетонов УФ и ВС подтверждает фотокаталитические свойства, демонстрируя развитие фотоиндуцированной гидрофильности покрытий.

Таким образом, полученные двумя методами данные по определению самоочищающейся способности модифицированного МЗБ согласуются между собой. Выявленная закономерность увеличения фотокаталитической активности с ростом количества частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе МЗБ прослеживается как при определении КУС, так и при измерении интенсивности окраски органического красителя.

Известно, что смачивающиеся свойства зависят от морфологии, плотности, шероховатости, пористости поверхности МЗБ. В рамках данной работы было определено влияние наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на прочность при сжатии и водопоглощение МЗБ. Обнаружено, что мелкозернистый бетон,

модифицированный наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладает более высокими показателями прочности и меньшим водопоглощением, по сравнению с контрольным составом. Прочность при сжатии бетона с добавкой 1 и 2 % (от массы цемента) увеличилась на 50 и 57 %, а водопоглощение уменьшилось на 31 и 32 %, что косвенно доказывает снижение пористости бетона. Более плотная и однородная структура поверхности модифицированного бетона затрудняет попадание загрязнителя в поры, тем самым улучшая его фотокаталитическую активность. Показано [5], что большая эффективность удаления органического загрязнителя принадлежит поверхностям с более низкой пористостью, так как попадание загрязнителя в поры затрудняет проникновение источника света, необходимого для проведения реакции фотокатализа.

Таким образом, установлено, что использование в составе бетона отходов производства титаносиликатного сорбента способствует улучшению его технико-эксплуатационных характеристик и обеспечивает поверхности бетона способность к самоочищению. С увеличением содержания добавки от 1 до 2 % от массы цемента фотокаталитическая активность бетона возрастает, что подтверждается данными, полученными различными методами. Применение МЗБ, обладающих способностью к самоочищению, будет способствовать увеличению долговечности срока службы бетонных изделий, а также утилизации образовавшихся в ходе производства титаносиликатного сорбента отходов.

Список источников

1. Mills A., Elouali S. The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: measurement of NO_x removal activity and capacity // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. Vol. 305. P. 29–36.
2. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // *Перспективные материалы*. 2019. № 4. С. 40–48. doi:10.30791/1028-978X-2019-4-40-48.
3. Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Влияние титаносиликатных порошков на прочностные свойства бетонных смесей и их способность к самоочищению // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. Вып. 4. 2022. Т. 13, № 1. С. 265–270. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.046.
4. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite // *Glass Physics and Chemistry*. 2013. Vol. 39, No. 5. P. 846–855.
5. Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home-Prepared Titanium Dioxide Catalyst / G. Palmisano [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* 2007. Vol. 349. P. 964–970.

References

1. Mills A., Elouali S. The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: measurement of NO_x removal activity and capacity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, Vol. 305, pp. 29–36.
2. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G. Cyryat'eva A. V. Sinteticheskie titanosilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanosilicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2019, Vol. 4, pp. 40–48. doi:10.30791/1028-978X-2019-4-40-48. (In Russ.).
3. Tyukavkina V. V., Tsyryat'eva A. V. Vliyanie titanosilikatnyh poroshkov na prochnostnye svoystva betonnyh smesey i ih sposobnost' k samoochishcheniyu [Influence of titanosilicate powders on the strength properties of concrete mixtures and their ability to self-cleaning]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie. Vyp. 4* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science. Issue 4], 2022, Vol. 13. No. 1, pp. 265–270. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.046. (In Russ.).
4. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite. *Glass Physics and Chemistry*, 2013, Vol. 39, No. 5, pp. 846–855.

5. Palmisano G., Yurdakal S., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L. Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home-Prepared Titanium Dioxide Catalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2007, Vol. 349, pp. 964–970.

Сведения об авторах

А. В. Цырятьева — инженер 1-й категории;

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about authors

A. V. Tsyryatyeva — First Category Engineer;

V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.

The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.723.213;546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОГО ТИТАНОСИЛИКАТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ

Екатерина Сергеевна Щукина¹, Ирина Константиновна Шамова²

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

²НИТУ МИСИС, Москва, Россия

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Аннотация:

Путем гидротермального синтеза получен щелочной титаносиликат (Ti-Si) со структурой, подобной минералу иванюкит. Выявлено влияние на фазовый состав и свойства полученного продукта предварительной добавки в титаносиликатный прекурсор перед синтезом ниобийсодержащего модификатора. Определены сорбционные и фотокаталитические свойства синтезированных образцов, и показано, что присутствие ниобия в структуре Ti-Si значительно повышает его способность разлагать органические красители, в частности метиловый синий, даже при видимом свете.

Ключевые слова:

щелочной титаносиликат, гидротермальный синтез, сорбция, фотокаталитические свойства, органические красители, разложение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Шамова И. К. Получение модифицированного щелочного титаносиликата гидротермальным синтезом // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 90–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016.

Original article

OBTAINING MODIFIED ALKALINE TITANOSILICATE BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

Ekaterina S. Shchukina¹, Irina K. Shamova²

¹*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

²*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia*

¹e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Abstract

Alkaline titanosilicate (Ti-Si) with the structure similar to the mineral ivanyukite was obtained by hydrothermal synthesis. The effect on the phase composition and properties of the obtained product of preliminary addition to the titanosilicate precursor before the synthesis of a niobium-containing modifier was revealed. The sorption and photocatalytic properties of the synthesized samples were determined and it was shown that the presence of niobium in the Ti-Si structure significantly increases its ability to decompose organic dyes, in particular methyl blue, even in visible light.

Keywords:

alkaline titanosilicate, hydrothermal synthesis, sorption, photocatalytic properties, organic dyes, decomposition

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2020-0015.

Financing:

State task on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Shchukina E. S., Shamova I. K. Obtaining modified alkaline titanasilicate by hydrothermal synthesis // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 90–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.016.

Введение

Природные щелочные титаносиликаты (Ti-Si) и их синтетические аналоги весьма интересны для ученых и практиков. Интерес обусловлен специфической структурой таких материалов, следовательно, и универсальными свойствами, в частности, их способностью сорбировать катионы различной зарядности (1–3), а также радионуклиды. Синтетические Ti-Si превосходят широко используемые для сорбции цеолиты по термической и радиационной стабильности более высокими сорбционными характеристиками. Кроме того, существует мнение, что Ti-Si, в которых титан (IV) частично замещен переходными металлами, например ниобием, приобретают фотокаталитические свойства. О синтезе минералоподобных Ti-Si в открытой печати заявили в 1970-х гг. [1, 2]. Значительно увеличилось число зарубежных публикаций, когда Ti-Si начали производить в промышленном масштабе. Так, Ti-Si марки ETS-4 [3, 4] обладал структурой минерала зорит и использовался в качестве молекулярных сит, далее получили его модифицированную форму — ETS-10 [5], которая, помимо сорбционных, обладала фотокаталитическими свойствами. Также известна марка Ti-Si IONSIVIE-911 со структурой минерала ситинакит [6]. При этом поиск новых видов Ti-Si минералов каркасного строения и разработка условий их синтеза проводятся достаточно интенсивно. В частности, в уртигах месторождения Коашва (Кольский полуостров) найден новый минерал — иванюкит. Структура минерала иванюкита, которая характеризует каркасное строение кристалла, представлена на рис. 1.

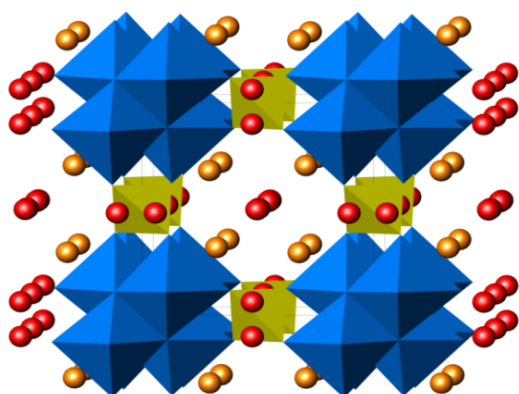


Рис. 1. Кристаллическая структура титаносиликатного минерала, подобного иванюкиту $\text{Na}_{3,4}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7]. Тетраэдры SiO_4 (зеленые), октаэдры TiO_6 (синие) образуют каркас. Молекулы воды и катионы натрия находятся во внекаркасном пространстве (каналы)

растворы из титанового соединения, которое выделялось при сернокислотной переработке минерального титанитового концентрата (CaTiSiO_5) в виде сульфата титанила в моногидратной форме — $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрация раствора, г/л: TiO_2 — 80, H_2SO_4 — 120. Источником кремния служил раствор жидкого стекла концентрации, мас. %: SiO_2 — 31,8; Na_2O — 10,1 с плотностью 1,46 г/дм³. Заданный показатель pH прекурсора (pH 12–12,5) регулировали добавкой щелочи NaOH. Смешением названных компонентов, расход которых рассчитан исходя из заданного мольного соотношения $\text{Ti} : \text{Si} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3,5 : 5,0 : 150$, готовили гелеобразный прекурсор, который помещали в автоклав (рабочий объем 70 мл) и подвергали его гидротермальной обработке в термопечи

Как правило, для синтеза Ti-Si берут особо чистые и, в связи с этим, дорогие реагенты, что значительно повышает стоимость и ограничивает их широкое применение. В наших экспериментах использовались технические продукты. Опыты проводили с учетом имеющихся у нас данных по синтезу каркасных титаносиликатов, их кристаллизация протекает в пересыщенной щелочной системе



в гидротермальных условиях [8, 9].

При проведении работы были использованы не реактивы, а технические продукты.

Методика экспериментов

Предварительно были приготовлены

при 190 °С (давление ~ 10 атм) в течение 35 часов для формирования кристаллического осадка. Затем осадок отделяли от жидкой фазы с помощью вакуум-фильтра, промывали его дистиллированной водой и сушили при температуре 70 °С. Во втором эксперименте, при котором предполагалось получить модифицированную форму Ti-Si, обладающую фотокаталитическими свойствами, при приготовлении прекурсора добавляли в смесь раствор фторида ниобия (NbF₅) в количестве 3 мас. % по отношению к массе титанового компонента.

Результаты и обсуждения

Полученные порошки проанализированы химическим анализом. Определены морфологические свойства их частиц (удельная поверхность, общий объем пор, диаметр пор) с использованием метода БЭТ по результатам адсорбции-десорбции азота (анализатор поверхности TriStar 3020). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Морфологические свойства порошков

Номер образца	Удельная поверхность $S_{уд}$	Общий объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Диаметр пор $D_{пор}$, нм
1 (без ниобия)	239,9	0,440	7,34
2 (с ниобием)	243,0	0,429	7,06

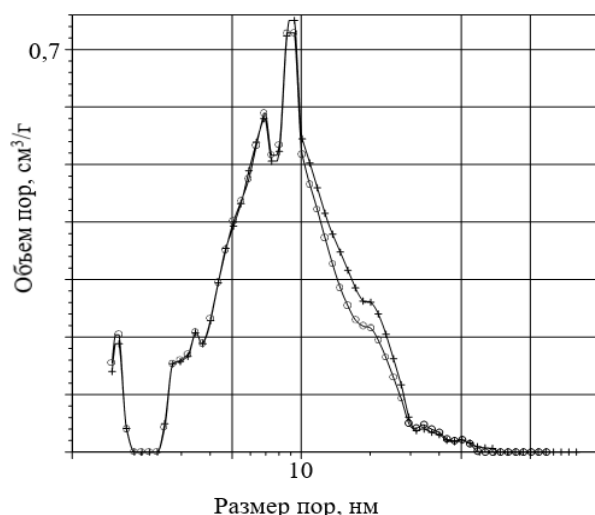


Рис. 2. Сравнительные кривые распределения пор образцов. Данные получены по методу ВЕТ. Образцы: + — Ti-Si (без Nb); o — Ti-Si (с Nb)

однофазный и представлен фазой — Na₂(Ti₄(OH)₂O₂(SiO₄)₃·6H₂O. При этом оба образца близки по структуре к минералу иванюкит, однако более низкое содержание в последнем натрия можно причислить к ее структурным дефектам.

Стационарную сорбционную емкость $E_{ст}$ порошков, мг·г⁻¹, рассчитывали по формуле

$$E_{ст} = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/m,$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе хлоридов, содержащих Cs и Sr, г·л⁻¹; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Содержание катионов в растворах до и после сорбции определялось на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная емкость порошков щелочных титаносиликатов $E_{ст}$, мг/г

Номер образца	Cs^+	Sr^{+2}	Co^{+2}
1 (без ниобия)	289,4	183,0	151,1
2 (с ниобием)	290,0	194,0	145,0

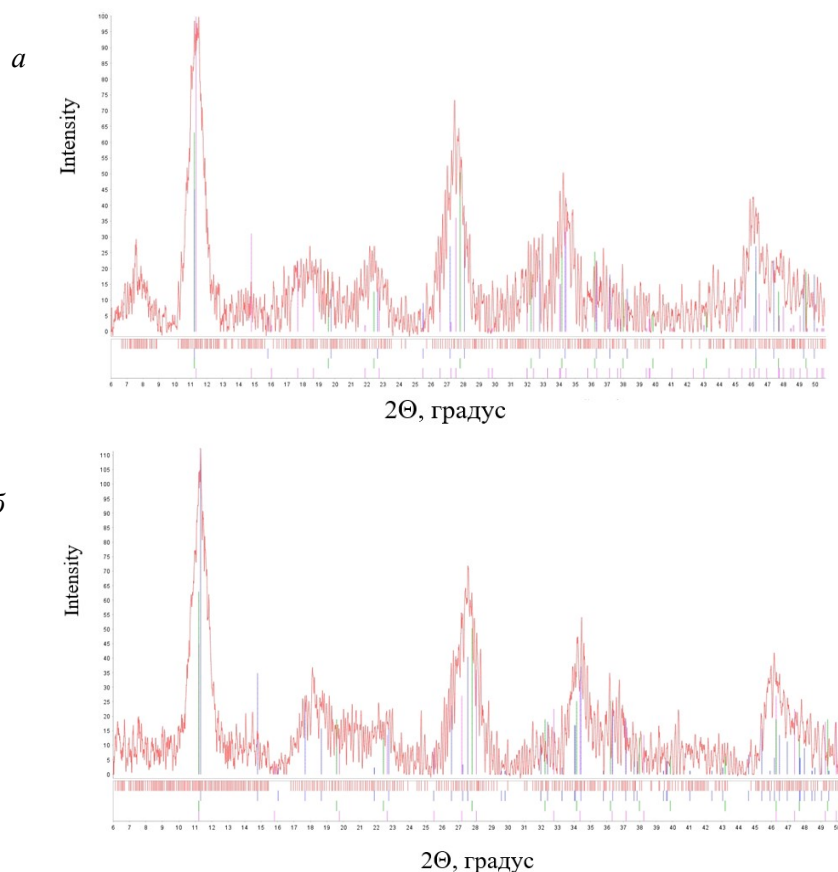


Рис. 3. Дифрактограммы осадков Ti-Si, полученных при гидротермальном синтезе:
a — без ниобия; *б* — с ниобием

Для определения фотокаталитических свойств Ti-Si использовали методику [10], основанную на эффективности разложения метилового синего в присутствии твердого образца. Эксперимент проводили при видимом освещении. Образцом сравнения служил анатаз Degussa P25 (TiO_2). Отбор вытяжки раствора МС проводился с интервалом в 30 мин. Раствор образца отделяли центрифугированием со скоростью 5000 оборотов/мин в течение 20 мин. Концентрацию МС определяли путем измерения оптической плотности при длине волны λ , равной 664 нм, с использованием спектрофотометра. Расчет степени разложения МС (S) производился по формуле

$$S = \frac{(C_0 - C)}{C_0 \cdot 100},$$

где C_0 — исходная концентрация; C — концентрация через определенный промежуток времени.

Фотокаталитическая активность Ti-Si образцов с ниобием и без него при облучении видимым светом превосходит активность «эталонного» TiO_2 марки Degussa P25. Степень окисления МС

в присутствии образца 3 после 30 мин облучения составила уже 55 %, для образца 2 — 38 %, в то время как для образца 1 — 15 % (рис. 4). Максимальная степень окисления составила, %: 52,5, 30 и 72 соответственно.

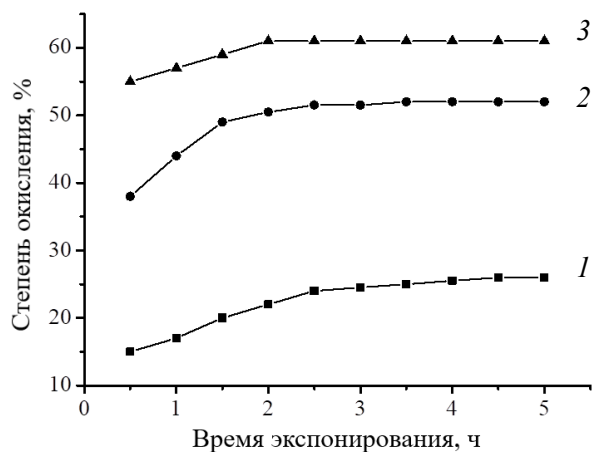


Рис. 4. Фотокаталитическая активность синтезированных Ti-Si: 1 — анатаз; 2 — Ti-Si (без ниобия); 3 — Ti-Si (с ниобием)

Выводы

Показано, что при синтезе щелочного титаносиликата со структурой, подобной минералу иванюкит, возможно сократить длительность процесса гидротермального синтеза примерно в 1,5–2,0 раза по сравнению с известными способами, при этом присутствие в исходном прекурсор ниобия на морфологические свойства частиц образующихся твердых фаз практически не влияет. Однако количество натрия в синтезированном в присутствии ниобия образце уменьшается. Установлено, что Ti-Si обладают более высокими фотокаталитическими свойствами, нежели традиционные, например TiO₂ марки Degussa P25. Присутствие в образце Ti-Si ниобия повышает способность его к фотокатализу.

Список источников

1. Patent No. 3329481. Crystalline titano-silicate zeolites / Young Dean Arthur, Yorba Linda. 1967.
2. Patent No. 4853202 US. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites / Kuznicki S. M. 1989.
3. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction date // Chem. Commun. 1999. No. 11. P. 973–974.
4. Каркасные титаносиликаты, синтез и сорбционные свойства / Л. Г. Герасимова [и др.] // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 21–27.
5. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using Ti(SO₄)₂ / Z. Ji [et al.] // Micropor. Mesopor. Mat. 2005. Vol. 81, No. 1–3. P. 1–10.
6. Перовский И. А., Бурцев И. Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения // Вестник Коми НЦ РАН. 2013. № 3. С. 16–19.
7. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T / Д. В. Спиридонова [и др.] // ЗРМО. 2010. № 5. С. 79–88.
8. Гидротермальный синтез каркасных титаносиликатов со структурой минерала иванюкита / Л. Г. Герасимова [и др.] // ДАН. 2019. Т. 487, № 3. С. 289–292.
9. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates / L. G. Gerasimova [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54, No. 4. P. 675–680.
10. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite / L. G. Gerasimova [et al.] // Minerals. 2019. Vol. 9 (5). P. 315.

References

1. Young D. A., Yorba L. Patent No. 3329481. Crystalline titano-silicate zeolites. 1967.
2. Kuznicki S. M. Patent No. 4853202, US. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. 1989.
3. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction date. Chemical Communications, 1999, No. 11, pp. 973–974.
4. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V., Selivanova E. A. Karkasnyye titanosilikaty, sintez i sorbtionnyye svoystva [Framework titanosilicates, synthesis and sorption properties]. *Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2014, No. 3, pp. 21–27. (In Russ.).

5. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using $Ti(SO_4)_2$. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, Vol. 81, No. 1–3, pp. 1–10.
6. Perovsky I. A., Burtsev I. N. Gidrotermicheskiy sintez sitinakita na osnove leykoksena Yaregskogo mestorozhdeniya [Hydrothermal synthesis of sitinakite based on leucoxene of the Yaregskoe deposit] *Vestnik Komi NTS RAN*. [Bulletin of the Komi Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2013, No. 3, pp. 16–19. (In Russ.).
7. Spiridonova D. V., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Pakhomovskii Ya. A. Kristallicheskiye struktury Rb- i Sr-zameshchennykh form ivanyukita-Na-T [Crystal structures of Rb- and Sr-substituted forms of ivanyukite-Na-T]. *Zapiski Rossijskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the Russian Mineralogical Society], 2010, No. 5, pp. 79–88. (In Russ.).
8. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Gidrotermal'nyy sintez karkasnykh titanosilikatov so strukturoy minerala ivanyukita [Hydrothermal synthesis of framework titanosilicates with the structure of the mineral ivanyukite]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2019, Vol. 487, No. 3, pp. 289–292. (In Russ.).
9. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, Vol. 54, No. 4, pp. 675–680.
10. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V., Kalashnikova G. O., Samburov G. O., Ivanyuk G. Yu. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite. *Minerals*, 2019, Vol. 9 (5), pp. 315.

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. К. Шамова — студентка IV курса.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher;
I. K. Shamova — 4th year Student.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК: 622.349:661.882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017

ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Е. С. Щукина, Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова, А. Г. Артеменков

^{1–4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

²*a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>*

³*m.maslova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9738-3797>*

⁴*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

⁵*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

Аннотация:

Механоактивация твердых материалов, в частности гидратированного титанониобиевого осадка (гидратного продукта — ГП), образующегося при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата, сопровождается интенсивным уменьшением размера частиц, аморфизацией их поверхности и образованием микродефектов, что значительно увеличивает их химическую активность при взаимодействии с минеральными кислотами. Интерес представляет добавка в концентрат перед разложением фторидного соединения (NH_4HF_2), инициирующего кислотное выщелачивание компонентов в жидкую фазу. Полученные результаты могут быть использованы при реализации азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита с получением титансодержащей и редкометалльной продукции.

Ключевые слова:

перовскит, гидратный продукт, механоактивация, амортизация частиц, кислотная обработка, функциональные материалы

Финансирование:

статья выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательного центра (НОЦ) мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования», договор № Д-1440.2023, тема НИР «Исследование и разработка способа разложения перовскитового концентрата».

Для цитирования:

Перспективное сырье для получения титансодержащей и редкометалльной продукции / Е. С. Щукина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 96–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017.

Original article

PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF TITANIUM AND TINAN-CONTAINING PRODUCTS

**Ekaterina S. Shchukina, Lidia G. Gerasimova, Anatoly I. Nikolaev,
Marina V. Maslova, Anatoly G. Artemenkov**

^{1–4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

²*a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>*

³*m.maslova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9738-3797>*

⁴*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

⁵*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

Abstract

The mechanical activation of a hydrated product (GP), isolated during the treatment of perovskite with nitric acid, leads to the dispersion of particles, amorphization of their surface and the formation of microdefects, which significantly increases its chemical activity during interaction with sulfuric acid. Of interest is the addition of a fluoride compound (NH_4HF_2) to the concentrate prior to decomposition, initiating acid leaching of the components into

the liquid phase. The obtained results can be used for realization of nitrogen-sulfuric acid variant of perovskite technology with obtaining titanium-containing and rare-metal products.

Keywords:

perovskite, hydrated product, mechanical activation, amorphization of particles, acid treatment, functional materials

Financing:

The article was carried out with the financial support of the world-class Scientific and Educational Center (REC) “Russian Arctic: new materials, technologies and research methods”, contract No. D-1440.2023, research topic “Research and development of a method for decomposition of perovskite concentrate”.

For citation:

Perspective raw material for the production of titanium and tinan-containing products / E. S. Shchukina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 96–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017.

Введение

Работы, связанные с кислотными способами переработки титано-редкометалльного сырья, в частности перовскита, проводятся в Институте химии Кольского научного центра РАН уже в течение длительного времени [1, 2]. Основная задача, которую решают исследователи, — достижение максимальной степени перевода компонентов из минерала в состояние, удобное для их разделения. Среди многочисленных вариантов особое место занимает технология, основанная на азотнокислотном разложении перовскитового концентрата, осуществляемом в атмосферных условиях или в автоклаве [3] с переводом титана в титановые соли или вместе с редкими металлами в гидратный продукт, которые в дальнейшем перерабатываются с получением диоксида титана [4]. Следует отметить, что степень разложения концентрата в условиях повышенного давления возрастает, а временные характеристики процесса значительно снижаются. Однако структурные особенности титанового продукта не позволяют при последующей его серноокислотной обработке полностью перевести титан (IV) в раствор для последующего получения пигментного диоксида титана. Проведение процесса при обычном давлении протекает значительно медленнее в течение 28–30 часов и сопровождается образованием ГП с рыхлой (несформированной) структурой, что затрудняет его отделение и не обеспечивает его должной «чистоты». В этих условиях степень разложения концентрата не превышала 75 %. Опубликованы данные по гидрофторидной технологии разложения титаносодержащих концентратов: перовскитового концентрата [5], лопарита [2], лейкоксена, рутила [6]. Однако реализация этих технологий не позволяет решить все проблемы, связанные с рациональным разделением основных компонентов, содержащихся в титано-редкометалльном сырье. Поэтому, на наш взгляд, рациональнее было бы усовершенствовать существующий достаточно глубоко проработанный азотно-серноокислотный способ переработки перовскита.

Цель данных исследований заключалась в повышении технологичности процесса разложения перовскита азотной кислотой в атмосферных условиях путем добавки фторсодержащего реагента или путем механоактивации промежуточных продуктов, в частности ГП.

Методика экспериментов

Состав перовскитового концентрата, полученного в Горном институте КНЦ РАН по исключавшей флотацию схеме, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного перовскитового концентрата по основным компонентам

Компонент	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	ThO ₂	TR ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Содержание, мас. %	53,75	1,22	0,084	30,43	0,078	3,3	3,31

В перовскитовый концентрат добавляли порошок бифторида аммония NH₄HF₂ (БФА) в количестве 0–5 мас. % по отношению к массе концентрата, загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50 % HNO₃. Объемный расход кислоты к массе концентрата $V_{ж} : T = 4,5 : 1$. Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113–115 °С) и выдерживали при перемешивании в течение 10 часов

с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании нагревания реакционную суспензию охлаждали и фильтровали, осадок промывали методом водной репульсации с удалением маточного раствора.

Полученный гидратный продукт, фильтрат и промывка были объектами наших исследований, цель которых заключалась в определении влияния добавки фтора на степень разложения концентрата и на распределение компонентов по формирующимся при разложении фазам. Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу ВЕТ с адсорбцией-десорбцией азота.

При взаимодействии перовскита с азотной кислотой в жидкую фазу вначале выщелачиваются титан и редкие металлы, расположенные на внешней поверхности кристаллической решетки минерала. Медленнее протекает выщелачивание экранированных кальция, РЗЭ. Из-за низкой растворимости выщелоченные в азотнокислотную жидкую фазу титан, редкие металлы и железо (III) осаждаются в виде гидроксида. Примерное содержание фаз в ГП приведено в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав образцов гидратного продукта после их сушки при 110°C

Номер опыта	Добавка NH ₄ HF ₂ , %	C _{HNO₃} , %	Фазовый состав (РФА), мас. %			ППП, %
			анатаз	рутил	перовскит	
1	0	50	52	13	28	6,5
2	1	50	55	18	21	4,4
3	3	50	60	27	8	3,8
4	5	50	55	37	10	2,3

Примечание. Содержание фаз дано ориентировочно.

Присутствие бифторида аммония в концентрате и соответственно в азотнокислотной реакционной массе оказывает влияние на структурирование гидроксидного осадка. Увеличение расхода фторсодержащего реагента (от 0 до 5 мас. %) сопровождается ростом степени его рутилизации от 13 до 37 %. С учетом данных табл. 3 степень разложения концентрата, %: опыт 1 — 70, опыт 2 — 79,2, опыт 3 — 89,7 и опыт 4 — 85.

Таблица 3

Условия осаждения и характеристика осадка ГП (просушены при температуре 100 °C)

Условия получения	Фазовый состав осадка, мас. %	Общие потери массы после прокаливании при 850 °C, мас. %
При атмосферном давлении (ГП-I)	Рутил — 35, анатаз — 50, перовскит — 15	8,2
При повышенном давлении (ГП-II)	Рутил — 75, анатаз — 15, перовскит — до 5–7	3,5

Жидкие азотнокислотные объекты (фильтраты после азотнокислотного разложения перовскита) будут использованы для получения железоториевого кека и концентрата РЗЭ с использованием результатов ранее установленных при проведении поисковых исследований [5].

Азотно-серноокислотный вариант переработки, наряду с преимуществами (отделение радиоактивных и редкоземельных элементов в виде жидкой фазы в «голове» процесса, удобной к ее дальнейшей переработке и захоронению активных отходов), имеет и недостатки — это низкая растворимость ГП в серной кислоте для его дальнейшей переработки с получением различных

соединений титана и редких металлов. Для инициирования этого процесса предложен прием механического высокоэнергетического воздействия (МА) на ГП. Условия получения ГП и его фазовый состав, а также условия его проведения приведены в табл. 3.

Результаты и обсуждения

Интерпретацию результатов проводили по основному компоненту — TiO_2 . Навеску гидратного продукта, выделенного из перовскита в атмосферных условиях и в автоклаве, загружали в нагретый до 70–80 °С раствор серной кислоты концентрации 700–900 г/л H_2SO_4 . Расход кислоты из расчета достижения отношения $T : V_{\text{ж}} = 1:4-6$. Пульпу нагревали до кипения, через 10 часов кипячения суспензию охлаждали и отделяли твердый остаток.

Для механоактивации ГП использовали планетарную мельницу Fritsch Pulverisette-7. Скорость вращения барабанов мельницы — 650 об/мин, соотношение массы шаров к массе материала — 10:1, продолжительность обработки — 2, 5 и 10 часов.

Низкая растворимость ГП обусловлена преимущественно присутствием рутила с плотной структурой. Воздействие мелющих тел на обрабатываемый материал сопровождается изменением крупности частиц, нарушением структурного порядка зерен, вплоть до появления дефектов и трещин в кристаллах вещества. На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности. Механизм морфологического генезиса в исследуемой твердофазной системе (ГП-I и ГП-II) одинаков, тем не менее степень преобразования фаз отличается. В частности, в составе ГП-I уже после 2 часов МА практически отсутствует анатаз, а после 10 часов значительно снижается и интенсивность пика рутила (рис. 1). Морфология частиц минеральной фазы (перовскит) также изменяется в значительной степени, что связано с аморфизацией поверхности его частиц. Более прочная структура ГП-II препятствует преобразованию фаз и даже после длительного измельчения в составе осадка остается до 20 % рутила (рис. 2). Пики, относящиеся к перовскиту из-за значительной степени аморфизации поверхностного слоя частиц минерала, отсутствуют.

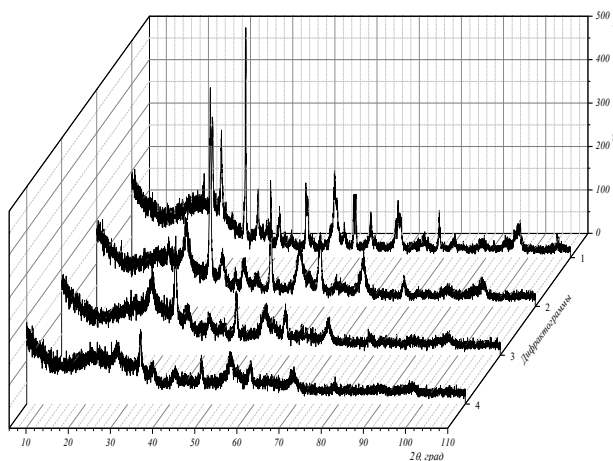


Рис. 1. Дифрактограммы ГП-I: 1 — без МА; 2, 3, 4 — МА в течение 2, 5 и 10 часов соответственно

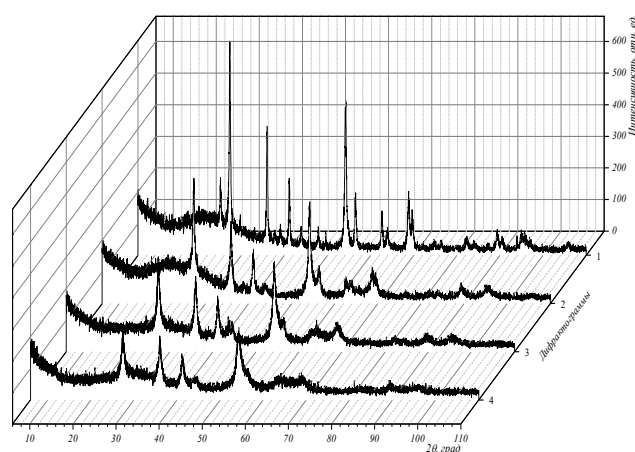


Рис. 2. Дифрактограммы ГП-II: 1 — без МА; 2, 3, 4 — МА в течение 2, 5 и 10 часов соответственно

Показатели поверхностных свойств ГП после его МА ($S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ — общий объем пор) приведены в табл. 4.

Показатели $S_{\text{уд}}$ исходных образцов ГП (перед механоактивацией) равны соответственно 14,2 и 8,9 $\text{см}^2/\text{г}$ соответственно. При МА наблюдается увеличение удельной поверхности частиц за счет

изменения морфологии их поверхности. Аналогичная тенденция характерна и для показателя пористости частиц.

Изучено влияние МА на растворимость ГП в серной кислоте. Установлено, что МА заметно сокращает продолжительность индукционного периода процесса за счет повышения скорости растворения реакционно активного аморфного слоя на частицах ГП. Степень перехода титана (IV) из осадка в жидкую фазу при его взаимодействии с кислотой концентрации 700 г/л H_2SO_4 увеличивается и составляет для ГП-I 85 % и ГП-II 76 %, что выше соответственно на 22 и 40 %, чем при использовании не активированного ГП, при этом скорость растворения ГП-II меньше, чем ГП-I.

Таблица 4

Влияние МА на поверхностные свойства гидратного продукта

ГП после МА, в течение, ч	$S_{уд}$, $см^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	ГП после МА, в течение, ч	$S_{уд}$, $см^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
ГП-I	14,2	0,032	ГП-II	8,9	0,022
2	24,7	0,037	2	15,6	0,025
10	32,6	0,44	10	20,0	0,034

Выводы

В результате проведенных исследований удалось получить экспериментальные данные свидетельствующие о том, что для инициирования процесса разложения перовскитового концентрата азотной кислотой предварительно целесообразно проводить его измельчение в присутствии бифторида аммония. Показано, что добавка 3–5 мас. % NH_4HF_2 способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Также показано, что проведение предварительной обработки ГП механоактивацией способствует повышению извлечения компонентов до 85 и 76 % из ГП-I и ГП-II соответственно. При этом происходит также разложение находящегося в гидратном продукте перовскита. Использование для растворения ГП серной кислоты концентрации 900 г/л сопровождается нарушением стабильности титановой системы, что вызывает формирование титановых соединений в виде $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита.

Список источников

1. Оценка эффективности комплексной переработки бедных апатитонепелиновых руд, содержащих редкие и редкоземельные металлы / Г. В. Митрофанова [и др.] // Цв. металлы. 2018. № 8. С. 7–15.
2. Вскрытие перовскитового концентрата гидрофторидом аммония / Г. Ф. Крысенко [и др.] // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 4. С. 219–223.
3. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиоактивная оценка / Л. Г. Герасимова [и др.] // Экология промышленного производства. 2015. № 1 (59). С. 54–59.
4. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова [и др.] // Цв. металлы. 2017. № 5. С. 50–53.
5. Мудрук Н. В., Коровина Ю. В., Елизарова И. Р. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата // Цв. металлы. 2017. Т. 89, № 6. С. 63–68.
6. Линкевич Е. Г., Соколов С. В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: сб. ст. IX Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2015. С. 33–37.

References

1. Mitrofanova G. V., Gromov E. V., Artemyev A. V., Chernousenko E. V. Otsenka effektivnosti kompleksnoy pererabotki bednykh apatito-nefelinovykh rud, soderzhashchikh redkiye i redkozemel'nyye

- metally [Assessment of the efficiency of complex processing of low-grade apatite-nepheline ores containing rare and rare earth metals]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 8, pp. 7–15. (In Russ.).
2. Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Sitnik P. V., Nikolaev A. I. Vskrytiye perovskitovogo kontsentrata gidrodifloridom ammoniya [Decomposition of perovskite concentrate by ammonium hydrodifluoride]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2015, Vol. 16, No. 4, pp. 219–223. (In Russ.).
 3. Gerasimova L. G., Melnik N. A., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Petrov V. B., Bychenya Yu. G. Solyanokislottayaya tekhnologiya perovskitovogo kontsentrata i yeyo radioaktivnaya otsenka [Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radioactive evaluation]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production], 2015, Vol. 1, No. 59, pp. 54–59. (In Russ.).
 4. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Petrov V. B., Bychenya Yu. G. Azotnokislottnoye razlozheniya perovskita v prisutstvii ftorsoderzhashchego reagenta [Nitric acid decomposition of perovskite in the presence of a fluorine-containing reagent]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2017, No. 5, pp. 50–53. (In Russ.).
 5. Mudruk N. V., Korovina Yu. V., Elizarova I. R. Vydeleniye zhelezo-toriyevogo keka iz tekhnologicheskikh rastvorov posle azotnokislottnogo vskrytiya perovskitovogo kontsentrata [Isolation of iron-thorium cake from technological solutions after nitric acid opening of perovskite concentrate]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2017, Vol. 89, No. 6, pp. 63–68. (In Russ.).
 6. Linkevich E. G., Sokolov S. V. Povedeniye perovskita v protsesse gidrometallurgicheskogo peredela [Behavior of perovskite in the process of hydrometallurgical processing]. *Tekhnologicheskaya mineralogiya prirodnykh i tekhnogennykh mestorozhdeniy: sbornik statey IX Rossiyskogo seminaru po tekhnologicheskoy mineralogii* [Technological mineralogy of natural and technogenic deposits: Collection of articles of the IX Russian Seminar on Technological Mineralogy]. Petrozavodsk, 2015, pp. 33–37. (In Russ.).

Информация об авторах

Лидия Георгиевна Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник
Анатолий Иванович Николаев — доктор технических наук, член-корр. РАН, зам. директора института
Марина Валентиновна Маслова — доктор технических наук, зам. директора института
Анатолий Григорьевич Артеменков — кандидат технических наук, технолог
Екатерина Сергеевна Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Information about the authors

L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher
A. I. Nikolaev — Dr. Sc. (Engineering), Corr. member RAS, Deputy director of the Institute
M. V. Maslova — Dr.Sc.(Engineering), Deputy director of the Institute
A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), technologist
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher

Статья поступила в редакцию 27.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 05.12.2023.
The article was submitted 27.11.2023; approved after reviewing 05.12.2023; accepted for publication 05.12.2023.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Людмила Анатольевна Шибека¹, Диана Вячеславовна Мытько²

^{1,2}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹shibekal@mail.ru

²d1ian4a11@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты изучения влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства. Установлено, что обработка исходного сорбента раствором соляной кислоты, сверхвысокочастотным излучением и ультразвуком приводит к увеличению сорбционной емкости материала. Установлено, что процесс сорбции ионов цинка из водной среды сорбентами на основе древесных опилок может быть описан с помощью двух зависимостей: уравнения адсорбции Фрейндлиха (для диапазона равновесных значений ионов металла 0,001–0,02 моль/дм³) и мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (0,02–0,04 моль/дм³).

Показано, что в качестве механизмов связывания ионов цинка образцами древесных опилок выступают ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также физическая адсорбция.

Ключевые слова:

сорбент, древесные опилки, отходы, сорбция, тяжелый металл, цинк, целлюлозосодержащий материал, сорбционная емкость

Для цитирования:

Шибека Л. А., Мытько Д. В. Получение целлюлозосодержащих сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018.

Original article

PRODUCTION OF CELLULOSE-CONTAINING SORPTION MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT FROM HEAVY METAL IONS

Ludmila A. Shibeka¹, Dzyiana V. Mytsko²

^{1,2}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹shibekal@mail.ru

²d1ian4a11@gmail.com

Abstract

The results of the study of various methods of treatment of sawdust on their sorption properties are presented.

It was found that treatment of the initial sorbent with hydrochloric acid solution, ultrahigh-frequency radiation and ultrasound leads to an increase in the sorption capacity of the material.

It has been found that the process of zinc ions sorption from water by sawdust sorbents can be described by means of two dependences: the Freundlich adsorption equation (for the equilibrium range of metal ions 0,001–0,02 mol/dm³) and the Langmuir monomolecular adsorption (0,02–0,04 mol/dm³).

It was shown that the mechanisms of zinc ion binding by sawdust samples are ionic exchange involving carboxyl and hydroxyl groups as well as physical adsorption.

Keywords:

sorbent, sawdust, waste, sorption, heavy metal, zinc, cellulosic material, sorption capacity

For citation:

Shibeka L. A., Mytsko D. V. Production of cellulose-containing sorption materials for wastewater treatment from heavy metal ions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.018.

Введение

Тяжелые металлы относятся к числу токсичных соединений. Это обусловлено возможностью вызывать данным классом соединений канцеро-, мутагенное, гонадотоксическое и другие виды

негативных воздействий на живые организмы [1]. Одним из источников поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются сточные воды. Согласно данным статистической отчетности [2], в поверхностные водоемы Республики Беларусь в 2019 г. со сточными водами поступило 226 т соединений железа общего, 22 т цинка, 3 т хрома общего, 3 т меди и 0,1 т свинца.

Для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов применяют реагентные, электрохимические, ионообменные, сорбционные и другие методы [3, 4]. Несмотря на известные и широко применяемые на практике способы очистки сточных вод, поиск новых реагентов, материалов и способов обработки водной среды является актуальной задачей.

Исследования по применению в качестве сорбционных материалов отходов растительного сырья свидетельствуют о возможности получения высокоэффективных и дешевых сорбентов [5–9]. Растительное сырье характеризуется широким разнообразием, его относят к категории возобновляемых природных ресурсов. Применение в качестве сорбционных материалов целлюлозосодержащих отходов пищевой, лесозаготовительной, деревообрабатывающей, сельскохозяйственной и других отраслей народного хозяйства позволяет снизить вредное воздействие на компоненты окружающей среды и сберечь ценные природные ресурсы, используемые для производства синтетических сорбентов.

Модификация поверхности целлюлозосодержащих сорбентов за счет химической, физической, физико-химической и других видов обработки позволяет регулировать сорбционные свойства получаемых материалов.

Цель работы — определение сорбционной емкости модифицированных древесных опилок в отношении ионов цинка, содержащихся в водных растворах.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований в работе выступали опилки хвойных пород деревьев с размером частиц не более 10 мм.

В соответствии с классификатором отходов [10], образующихся в Республике Беларусь, древесные опилки в зависимости от вида относятся к третьему или четвертому классам опасности.

Для оценки влияния различных способов модификации поверхности исследуемых материалов на их сорбционные свойства отходы подвергали двум видам воздействий — химической и физической обработке.

Для изучения влияния различных видов воздействия на сорбционные свойства древесных опилок в работе использовали три вида образцов:

- *образец 1* — получен обработкой опилок раствором соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:7) при продолжительности взаимодействия 120 мин с последующим разделением смеси фильтрованием, промывкой твердой фазы дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы;

- *образец 2* — получен обработкой предварительно смешанных с дистиллированной водой опилок (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:10) электромагнитным сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением при мощности 360 Вт в течение 2 мин с последующим разделением смеси фильтрованием и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы;

- *образец 3* — получен обработкой предварительно смешанных с дистиллированной водой опилок (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:10) ультразвуком при мощности 500 Вт в течение 3 мин с последующим разделением смеси фильтрованием и высушиванием полученного материала при температуре 105 °С до постоянной массы.

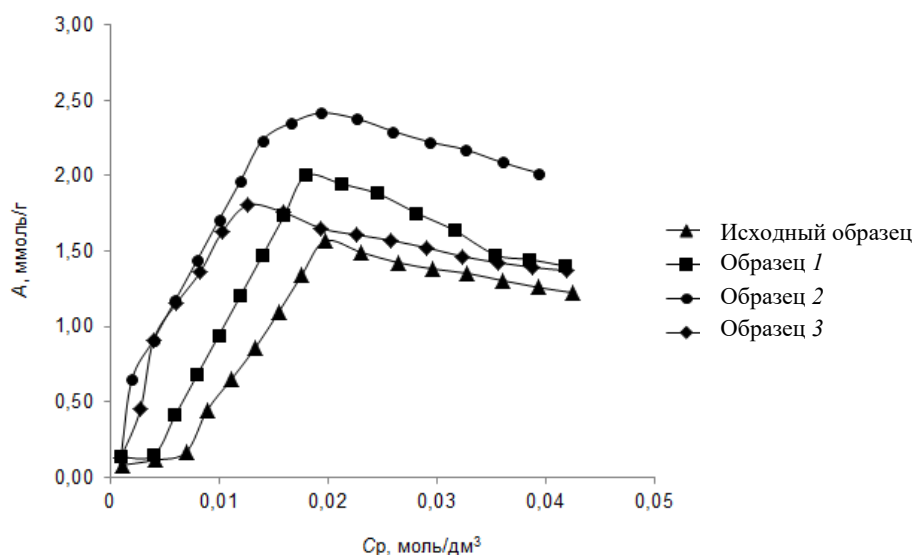
Исследование сорбционных свойств полученных образцов проводили на модельных сточных водах, содержащих ионы цинка в диапазоне начальных концентраций 0,1–3,0 г/дм³. Для оценки влияния различных способов обработки отходов на их сорбционные свойства исследование проводили в отношении необработанных (исходный образец) и модифицированных (образцы 1, 2 и 3) древесных опилок.

Изучение сорбционных свойств проводили в статических условиях. Навеску исследуемого образца помещали в химический стакан, куда приливали раствор цинка с известной концентрацией. Пробу периодически перемешивали. По истечении 60 мин производили разделение смеси методом фильтрования. В образующемся фильтрате определяли концентрацию ионов цинка титриметрическим методом [11]. По полученным результатам рассчитывали сорбционную емкость образцов.

Результаты исследований

Для установления влияния различных способов обработки отходов на их сорбционные свойства, а также для определения механизма сорбции ионов металла из водной среды строили изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции ионов цинка исходным и модифицированными образцами древесных опилок, отражающие зависимость сорбционной емкости сорбента (A , ммоль/г) от равновесной концентрации металла в воде (C_p , моль/дм³), представлены на рисунке.

Приведенные зависимости свидетельствуют о практически идентичном ходе кривых изотерм адсорбции для всех исследуемых образцов.



Изотермы адсорбции ионов цинка образцами древесных опилок

Установлено, что обработка древесных опилок всеми видами воздействий приводит к увеличению сорбционной емкости отходов. Максимальные значения сорбционной емкости наблюдаются при обработке отходов СВЧ-излучением во всем диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в растворе. Для исходного образца максимальная величина сорбционной емкости составляет 1,57 ммоль/г, для образца, обработанного раствором соляной кислоты, — 2,00 ммоль/г, для образца, обработанного СВЧ-излучением, — 2,42 ммоль/г, для образца, обработанного ультразвуком, — 1,80 ммоль/г.

Для описания взаимодействия адсорбат-адсорбент и установления механизма сорбции использовали известные зависимости, отражающие взаимосвязь сорбционной способности материала и концентрации извлекаемых ионов в водной фазе. Установлено, что в области низких равновесных концентраций ионов цинка в растворе (0,001–0,02 моль/дм³) полученные изотермы с высокой достоверностью описываются уравнением адсорбции Фрейндлиха [12]

$$A = b(C_p)^{1/n}, \quad (1)$$

где A — величина адсорбции, ммоль/г; b и n — постоянные для данной адсорбционной системы; C_p — равновесная концентрация вещества, моль/дм³.

При более высоких значениях равновесных концентраций металла в пробе (0,02–0,04 моль/дм³) уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра хорошо отражает количественную зависимость сорбционной зависимости исследуемых образцов от содержания ионов цинка в воде. В общем виде уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра имеет вид [5, 12]:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}, \quad (2)$$

где A_{∞} — величина предельной емкости адсорбента, моль/г; K — константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции (константа Лэнгмюра); C_p — равновесная концентрация вещества, моль/дм³.

С использованием логарифмической формы уравнения Фрейндлиха и линейной формы уравнения Лэнгмюра, а также с помощью графического метода путем экстраполяции полученных линейных зависимостей до оси ординат и установления значений тангенса угла наклона прямых были определены основные параметры уравнений изотерм адсорбции. Количественные значения характеристических констант и параметров уравнений Фрейндлиха и Лэнгмюра для полученных в работе изотерм адсорбции различных образцов представлены в таблице.

Основные параметры уравнений изотерм адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра, описывающие экспериментальные результаты

Образец	Постоянные уравнения Фрейндлиха		Параметры уравнения Лэнгмюра	
	b	n	A_{∞} , моль/г	K
Исходный	1972	0,55	0,00103	135
1	1865	0,59	0,00108	100
2	33	1,56	0,00179	181
3	78	1,14	0,00116	153

Величины констант Лэнгмюра свидетельствуют о том, что наиболее сильное взаимодействие между адсорбентом и ионами металла имеет место при использовании в качестве сорбента древесных опилок, обработанных СВЧ-излучением (образец 2), наименьшее — при применении отхода, обработанного раствором соляной кислоты (образец 1).

Различие рассчитанных величин предельной емкости сорбентов и фактически полученных в исследованиях связано с невозможностью однозначного описания с помощью одного уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра хода зависимости во всем исследуемом диапазоне равновесных концентраций ионов цинка в водной среде. Рассчитанные величины предельной емкости образцов древесных опилок могут быть приняты во внимание только для диапазона равновесных концентраций металла в воде от 0,02 до 0,04 моль/дм³.

Полученные нами результаты подтверждаются данными, представленными другими авторами [5], в работах которых также указывается о невозможности применения только одной математической зависимости для описания экспериментально полученных изотерм адсорбции при использовании в качестве сорбента различных целлюлозосодержащих материалов. В качестве механизмов связывания ионов цинка образцами древесных опилок можно предположить ионный обмен с участием карбо- и гидроксильных групп целлюлозосодержащего материала, а также физическую адсорбцию.

Выводы

На основании анализа изотерм адсорбции по ионам цинка образцами древесных опилок установлено, что в зависимости от значений равновесных концентраций ионов металла в воде сорбционный процесс протекает как по механизму, описываемому уравнением адсорбции Фрейндлиха, так и по уравнению адсорбции Лэнгмюра. В первом случае количество адсорбированного металла

происходит пропорционально какому-то значению показателя степени концентрации вещества в растворе, во втором происходит быстрое насыщение поверхности сорбента металлом, то есть образуется мономолекулярный слой адсорбата. Определены параметры и константы уравнений адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Установлено, что максимальная сорбционная емкость имеет место при использовании в качестве сорбента древесных опилок, обработанных СВЧ-излучением.

Список источников

1. Стожаров А. Н. Медицинская экология: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 2007. 368 с.
2. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь: стат. сб. / Национальный статистический комитет Республики Беларусь. Минск, 2020. 203 с.
3. Ветошкин А. Г. Теоретические основы защиты окружающей среды: учеб. пособие. Пенза: Изд-во ПГАСА, 2002. 290 с.
4. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учебник. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
5. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
6. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
7. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions / K. K. Wong [et al.] // Chemosphere. 2003. Vol. 50, No. 1. P. 23–28.
8. Шайхиев И. Г. Использование компонентов деревьев рода *Quercus* в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из воды: обзор литературы // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 5. С. 151–160.
9. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers / L. Y. Nuang [et al.] // Chemosphere. 2009. Vol. 76 (8). P. 1056–1061.
10. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 09.09.2019 № 3-Т. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 10.01.2023).
11. Лихачева А. В., Шибека Л. А. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: Изд-во БГТУ, 2011. 204 с.
12. Нецкина О. В. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: метод. пособие. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. 17 с.

References

1. Stozharov A. N. *Medicinskaya ekologiya* [Medical ecology]. Minsk, Vysh. shk., 2007, 368 p.
2. *Ohrana okruzhayushchej sredy v Respublike Belarus. Statisticheskij sbornik* [Environmental protection in the Republic of Belarus. Statistical collection]. Minsk, 2020, 203 p.
3. Vetoshkin A. G. *Teoreticheskie osnovy zashchity okruzhayushchej sredy* [Theoretical foundations of environmental protection]. Penza, Izd-vo PGASA, 2002, 290 p.
4. Rodionov A. I., Klushinn V. N., Sister V. G. *Tekhnologicheskie processy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envajronmentalistiki)* [Technological processes of ecological safety (Fundamentals of Environmentalism)]. Kaluga, Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2000, 800 p.
5. Nikiforova T. E., Bagrovskaya N. A., Kozlov V. A., Lilin S. A. Sorbcionnye svojstva i priroda vzaimodejstviya cellyulozosoderzhashchih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulosic polymers with metal ions]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2009, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).

6. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Modina E. A. Sol'vacionno-koordinacionnyj mekhanizm sorbcii ionov tyazhelyh metallov cellyulozosoderzhashchim sorbentom iz vodnyh sred [Solvation-coordination mechanism of heavy metal ions sorption by a cellulose-containing sorbent from aqueous media]. *Himiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2010, No. 4, pp. 23–30. (In Russ.).
7. Wong K. K., Lee C. K., Low K. S., Haron M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, Vol. 50, No. 1, pp. 23–28.
8. Shajhiev I. G. Ispol'zovanie komponentov derev'ev roda Quercus v kachestve sorbcionnyh materialov dlya udaleniya pollyutantov iz vody. Obzor literatury [The use of Quercus tree components as sorption materials for the removal of pollutants from water. Literature review]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2017, No. 5, pp. 151–160. (In Russ.).
9. Nuang L. Y., Ou Z. Y., Boving T. B., Tyson J., Xing B. S. Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers. *Chemosphere*, 2009, Vol. 76 (8), pp. 1056–1061.
10. *Ob utverzhenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnyh resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus', 9 sent. 2019 g., No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 10.01.2023).
11. Lihacheva A. V., Shibeka L. A. *Himiya okruzhayushchej sredy. Laboratornyj praktikum* [Chemistry of the environment. Laboratory workshop]. Minsk, BG TU, 2011, 204 p.
12. Neckina O. V. *Praktikum po fizicheskoy himii NGU. Himicheskaya termodinamika i kinetika. Adsorbciya iz rastvorov na tverdoj poverhnosti* [Physical Chemistry Workshop NSU. Chemical thermodynamics and kinetics. Adsorption from solutions on solid surfaces]. Novosibirsk, RIC NGU, 2015, 17 p.

Информация об авторах

Л. А. Шибекa — кандидат химических наук, доцент;
Д. В. Мытько — инженер.

Information about the authors

S. I. Markovich — PhD (Chemistry), Associate Professor;
D. V. Mytsko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

Научная статья
УДК 544.726:546.91'.95
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ ФИБАН АК-22

**Анна Александровна Широкая¹, Светлана Витальевна Дрогобужская²,
Андрей Игоревич Новиков³**

^{1,2,3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

²*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

³*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Аннотация

Приведены результаты сравнения динамического и статического режима сорбции платиновых металлов волокнистым сорбентом ФИБАН АК-22 на примере технологического раствора горно-металлургического предприятия. Отмечены некоторые особенности процесса.

Ключевые слова:

сорбция, сорбционное извлечение, сорбционные волокна, ФИБАН, металлы платиновой группы

Благодарности:

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

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Широкая А. А., Дрогобужская С. В., Новиков А. И. Изучение сорбционных процессов на полиакрилонитрильных волокнах ФИБАН АК-22 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019.

Original article

STUDYING OF SORPTION EXTRACTION BY FIBERS FIBAN AK-22

Anna A. Shirokaya¹, Svetlana V. Drogobuzhskaya², Andrey I. Novikov³

^{1,2,3}*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.shirokaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1325-2499>*

²*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

³*a.novikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2765-8251>*

Abstract

The results of sorption of platinum group metals by sorption fibers FIBAN AK-22 have been established for example technological solution by mining metallurgical company. Some features of the process are noted.

Keywords:

sorption extraction, sorption fibers, FIBAN, platinum group metals

Acknowledgements:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0018.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V., Novikov A. I. Studying of sorption extraction by fibers FIBAN AK-22 // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.019.

Введение

Поиск оптимальных условий извлечения микроколичеств металлов платиновой группы (МПГ) из различных отходов производств, доизвлечение из вторичного сырья и усовершенствование современных технологий переработки сырья, содержащего МПГ — очень актуальные в настоящее время направления, поскольку металлы платиновой группы нашли применение в различных областях науки и техники, а их запасы малы. Извлечение платиновых металлов из технологических растворов с большим содержанием матричных элементов (Co, Ni, Fe) на 5–7 порядков выше, чем содержание платиновых металлов, — непростая задача, перспективным направлением для ее решения является сорбционное извлечение. Изучение данного процесса привлекает внимание за счет возможности производства сорбентов, пригодных для конкретных задач, обладающих селективностью к одному или группе элементов. Такие сорбенты, как волокнистые материалы с привитыми функциональными группами, возможно синтезировать в лаборатории с минимальным оснащением. В работе исследованы сорбенты на основе полиакрилонитрильного волокна с амино- и карбоксильными группами.

Материалы и методика исследований

В качестве сорбента для извлечения металлов платиновой группы использовали полиакрилонитрильные волокна ФИБАН АК-22 с привитыми функциональными группами путем полимераналогичных превращений, так как скорость процессов для волокнистых материалов на 1–3 порядка выше, чем для гранулированных ионитов. Волокна ФИБАН АК-22 устойчивы в агрессивных кислых и щелочных средах. Поскольку платиновые металлы образуют ряд прочных хлоридных комплексных соединений, для исследования использовали волокна в хлоридной форме. Предварительно сорбент отмывали раствором гидроксида натрия, тщательно промывали дистиллированной водой и выдерживали в солянокислом растворе в течение суток, затем отмывали дистиллированной водой до pH 3–3,5.

На основании исследований [1, 2] был проведен эксперимент по сорбционному извлечению платиновых металлов из технологического раствора, состав которого представлен в табл. 1. В качестве исходных реагентов для модельных растворов использовали $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Bi металлический.

Исходный раствор иридия готовили по точной навеске, стабилизируя раствор 3 М HCl , затем разбавляли до необходимой концентрации (10 мг/л) раствором серной кислоты 1,8 моль/л для создания сернокислой среды, аналогичной среде технологического раствора. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Исходный раствор висмута готовили путем растворения металлического висмута при нагревании с азотной кислотой 1:1 и небольшим количеством серной кислоты, в качестве фонового раствора использовали раствор серной кислоты 1,8 моль/л.

Таблица 1

Состав технологического раствора

Элемент	Fe	Co	Ni	Zn	Se	Pb	Bi	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Концентрация	г/л			мг/л								
	4,16	1,70	85,6	0,94	2,03	4,37	2,44	0,18	0,46	0,08	0,03	0,003

Эксперимент проводили при комнатной температуре, соотношение Т:Ж = 1:100; в статическом режиме время контакта фаз составляло 2 часа, динамический режим осуществляли при высоких скоростях (1 мл/с). Для оценки влияния висмута на извлечение иридия исследовали модельные растворы висмута, иридия и раствор, содержащий оба элемента. Параметры сорбции сохраняли аналогичными предыдущим экспериментам, концентрацию висмута увеличили в 4 раза, иридия — в 300 раз относительно их содержаний в технологическом растворе. Массовую концентрацию всех элементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ELAN-9000 DRC-e, Perkin Elmer, США). В качестве стандартных растворов использовали мультиэлементные растворы: CCS-2 (100 ppm Precious Metals ICP Standard), CCS-4 (100 ppm Alkali, Alkaline Earth, Non-

Transition Elements ICP Standard) и CCS-6 (100 ppm Transition Elements ICP Standard). Правильность измерений определяли по ГСО 2532-83 «Стандартный образец состава штейна рудно-термической плавки (ШТ-1)».

Результаты исследований

Влияние серной кислоты на извлечение платиновых металлов волокнами ФИБАН показано в работе [3].

Степени извлечения рассчитывали по формуле

$$R = \frac{Q_{\text{исх}} - Q_{\text{к}}}{Q_{\text{исх}}} 100\%,$$

где R — степень извлечения, %; $Q_{\text{исх}}$ и $Q_{\text{к}}$ — количество элемента в исходном растворе и после сорбции соответственно.

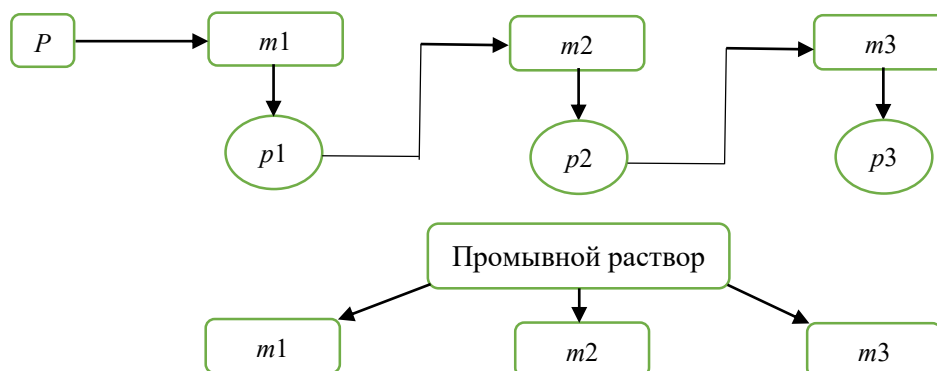
Полученные для двух партий волокна ФИБАН АК-22 результаты эксперимента, проведенного в статическом режиме, представлены в табл. 2. Отмечено, что иридий сорбировался в большей степени относительно других представителей МПГ.

Таблица 2

Извлечение платиновых металлов волокнами ФИБАН АК-22
из технологического раствора в статическом режиме

Элемент		Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
Степень извлечения, %	ФИБАН АК-22 (1)	18±2	16±4	43±3	48±5	21±3
	ФИБАН АК-22 (2)	20±2	17±3	44±2	52±3	34±4

Для сравнения провели эксперимент в динамическом режиме. Его схема приведена на рисунке.



Принципиальная схема эксперимента сорбции в динамическом режиме:

P — раствор для сорбции; m — навеска волокнистого сорбента; p — раствор после сорбции;
 $1-3$ — номер ступени сорбционного процесса

По итогам эксперимента было отмечено, что при концентрации платиновых металлов менее 0,3 мг/л при суммарной концентрации кобальта, никеля и железа 91,5 г/л сорбцию в динамическом режиме при высокой скорости (1 мл/с) провести практически не представляется возможным. При этом, что интересно, наблюдается извлечение висмута, степень сорбции которого составила 81±3 и 94±2 % для первой и второй партии волокна ФИБАН АК-22 соответственно. На каждой из трех ступеней сорбции висмут извлекается на 35–50 % от остатка количества висмута в подаваемом на волокно растворе.

Для отмывки волокна от висмута использовали раствор серной кислоты 1,8 моль/л. Наблюдали, что после однократного контакта волокна с промывным раствором количество висмута в фазе сорбента снизилось на 69 % для первой партии волокна и на 51 % для второй, а при контакте со свежей порцией раствора количество висмута в волокне уменьшилось еще на 25 % для первой партии волокна и на 38 % для второй.

Для определения влияния висмута на сорбцию металлов платиновой группы был проведен эксперимент с модельными растворами висмута и иридия как представителя группы платиновых металлов, по отношению к которому волокно обладает максимальной сорбционной емкостью. Для этого были приготовлены модельные моноэлементные растворы висмута и иридия и модельный раствор, содержащий оба элемента, чтобы оценить возможность их конкуренции. Эксперимент проводили в статическом и в динамическом режиме. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты эксперимента по изучению сорбции висмута и иридия волокнами ФИБАН АК-22

Раствор, 10 мг/л	Т:Ж	Время контакта фаз	Режим сорбции	R(Bi), %	R(Ir), %
Bi	1:100	10 с	Динамический	6,0±3,0	–
Ir				–	38 ± 7
Bi, Ir				15 ± 4	51 ± 4
Bi		2 ч	Статический	13 ± 4	–
Ir				–	78 ± 7
Bi, Ir				34 ± 4	78 ± 3

Таким образом, в динамическом режиме со скоростью 1 мл/с и при соотношении Т:Ж = 1:100 иридий из моноэлементного раствора сорбировался на 38 %, а в статическом режиме за 2 часа степень сорбции иридия составила 78 %. Из раствора, содержащего висмут и иридий, в динамическом режиме сорбировался 51 % иридия, а в статическом режиме степень сорбции иридия составила 78 %, что свидетельствует об отсутствии конкуренции висмута и иридия при сорбции из модельного раствора.

Из литературных данных известно, что большинство комплексных соединений висмута гидролитически неустойчивы и распадаются в растворах под действием реактивов на более простые ионы. Наиболее устойчивы соединения висмута с аминами и некоторые серосодержащие комплексные соединения [4]. Таким образом, возможно образование комплексов висмута с аминогруппами волокна ФИБАН АК-22. Как было отмечено выше, висмут хорошо десорбируется сернокислым раствором, при этом иридий остается в фазе сорбента.

Выводы

С помощью волокнистых сорбентов ФИБАН АК-22 из технологического сернокислого раствора в статическом режиме было извлечено от 16 до 50 % МПГ при однократном использовании волокнистого сорбента, а в динамическом — сорбция практически невозможна при концентрациях элементов меньше 0,3 мг/л. Попутно было отмечено извлечение висмута из технологического раствора, что также способствовало снижению степеней извлечения МПГ.

Эксперимент показал, что присутствие висмута не снижает показатели сорбции иридия из модельного раствора (при равных концентрациях этих элементов) и он практически полностью десорбируется из фазы сорбента раствором серной кислоты 1,8 моль/л. Эту особенность можно использовать для разделения висмута и иридия.

Список источников

1. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5. С. 326–329.

2. Широкая А. А., Дрогобужская С. В., Новиков А. И. Сорбционное извлечение Rh, Ir, Pd волокнами ФИБАН из технологических растворов ГМК // Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых / Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. 2021. С. 142–146.
3. Дрогобужская С. В., Широкая А. А., Соловьёв С. А. Сорбционное извлечение платиновых металлов из сернокислых растворов волокнами ФИБАН // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 11. С. 117–125.
4. Лапшина М. И. Получение комплексных соединений галогенидов висмута с солянокислым этилендиамином и изучение их свойств // Известия сектора платины АН СССР. 1955. Вып. 29. С. 119–126.

References

1. Drogobuzhskaya S. V., Kasikov A. G., Shirokaya A. A., Solov'ev S. A. Sorbcionnoe izvlechenie platinovyh metallov poliakrilonitril'nymi voloknami FIBAN [Sorption extraction of platinum metals by FIBAN polyacrylonitrile fibers]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2015, No. 5, pp. 326–329. (In Russ.).
2. Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V., Novikov A. I. Sorbcionnoe izvlechenie Rh, Ir, Pd voloknami FIBAN iz tekhnologicheskikh rastvorov GМК [Sorption extraction of Rh, Ir, Pd by FIBAN fibers from process solutions of MMC]. *Sovremennye tendencii razvitiya himicheskoy tekhnologii, promyshlennoy ekologii i tekhnosfernoj bezopasnosti. Materialy II Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferencii studentov i molodyh uchenykh* [Modern trends in the development of chemical technology, industrial ecology and technosphere safety]. Saint-Petersburg, 2021, pp. 142–146. (In Russ.).
3. Drogobuzhskaya S. V., Shirokaya A. A., Solov'yov S. A. Sorbcionnoe izvlechenie platinovyh metallov iz sernokislykh rastvorov voloknami FIBAN [Sorption extraction of platinum metals from sulfuric acid solutions with FIBAN fibers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2019, Vol. 62, No. 11, pp. 117–125. (In Russ.).
4. Lapshina M. I. Poluchenie kompleksnykh soedinenij galogenidov vismута s solyanokislym etilendiamiном i izuchenie ih svoystv [Preparation of complex compounds of bismuth halides with ethylenediamine hydrochloride and study of their properties]. *Izvestiya sektora platiny* [News from the platinum sector of USSR Academy of Sciences], 1955, Ussue. 29, pp. 119–126. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Широкая — младший научный сотрудник;

С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. И. Новиков — младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Shirokaya — Junior Researcher;

S. V. Drogobuzhskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. I. Novikov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.

