



ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

2/2026(17)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук
ТРУДЫ

2/2026(17)

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

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

Главный редактор —
председатель редакционного совета
академик РАН, д. г.-м. н. С. В. Кривовичев

Заместитель главного редактора
академик РАН, д. х. н. И. Г. Тананаев

Редакционный совет:
академик РАН, д. г. н. Г. Г. Матишов,
чл.-корр. РАН, д. б. н. В. К. Жиров,
чл.-корр. РАН, д. т. н. С. В. Лукичев,
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
к. б. н. Е. А. Боровичев,
к. э. н. В. В. Дядик,
к. т. н. А. С. Карпов,
В. В. Мануковский (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
академик РАН, д. т. н. Л. А. Смирнов,
чл.-корр. РАН, д. х. н. А. А. Вошкин,
д. т. н. Л. Г. Герасимова,
д. т. н. А. В. Горохов,
д. х. н. С. Р. Деркач,
д. т. н. Ю. Л. Жуковский,
д. х. н. А. М. Калинин,
д. т. н. Н. В. Коровкин,
д. т. н. С. И. Кривошеев,
д. х. н. С. А. Кузнецов,
д. т. н. В. А. Липин,
д. т. н. А. В. Маслобоев,
д. т. н. В. А. Маслобоев,
д. т. н. А. В. Мокеев,
д. т. н. А. Н. Назарычев,
д. т. н. А. Г. Олейник,
д. т. н. М. Н. Палатников,
д. т. н. М. Г. Попов,
д. х. н. А. М. Сафиулина,
д. ф.-м. н. Н. В. Сидоров,
д. т. н. Ю. А. Сычев,
д. т. н. А. Я. Фридман,
д. т. н. М. Г. Шишаев,
к. т. н. А. В. Бежан,
к. т. н. Т. Н. Васильева,
к. т. н. И. О. Датъев,
к. т. н. В. В. Колобов,
к. т. н. С. М. Маслобоев,
к. х. н. Е. К. Папынов,
к. т. н. В. Н. Селиванов,
к. т. н. А. М. Федоров

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

Реестровая запись ПИ № ФС77-83506 от 24 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Редактор, корректор С.А. Шарам
Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 20.09.2026.
Дата выхода в свет 28.09.2026.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 21,7. Заказ № 50. Тираж 300 экз.
Свободная цена.

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

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Бразовская Е. Ю., Андреева О. М., Голубева О. Ю.	Влияние условий синтеза цеолита RHO на кинетику адсорбции CO ₂	5
Кравец В. А., Скородумова М. А., Фалин В. С.	Сцинтилляционные свойства висмутового боросиликатного стекла, легированного Eu ³⁺	13
Герасимова Л. Г., Митрофанова Г. В., Щукина Е. С., Марчевская В. В.	Исследования по переработке титанового концентрата, выделенного обогащительными методами.....	18
Кутихина Е. А., Попова А. Н., Мазурова Е. В., Шаронова О. М., Верецагина Т. А.	Гранулированные сорбенты на основе микропористых цирконосиликатов и их сорбционные свойства в отношении Nd ³⁺	25
Евстигнеева Д. М., Баева А. П.	Оценка эффективности коагулирующих и пеногасительных свойств растворов сульфата железа (II), получаемого из титаномагнетитового концентрата АО «Апатит».....	39
Сафиулина А. М., Лобач И. П., Родионов Е. А., Семенов А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В., Хамизов Р. Х., Иванец Д. В., Тананаев И. Г.	Эвдиалит — перспективный сырьевой источник редких металлов.....	48
Койгерова А. А., Цветов Н. С.	Изучение кинетики ультразвуковой экстракции веществ, обладающих антиоксидантной активностью, из листьев <i>Vaccinium vitis-idaea</i> L. в среде легкоплавких водородно-связанных комплексов.....	77
Арсеенков Л. В., Семенов А. А., Лизунов А. В., Тарасов В. Р., Кучеров О. А., Пителин Н. С., Сафиулина А. М., Тананаев И. Г.	Растворение нитрида плутония в азотной кислоте применительно к переработке нитридного топлива, обогащенного азотом-15.....	86
Кравец В. А., Скородумова М. А., Фалин В. С.	Влияние радиационного нагрева на люминесцентные свойства щелочного боросиликатного стекла, легированного Eu ³⁺	99
Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Исследование структурных особенностей кристаллов LiNbO ₃ :Er (0,97 мас. %) и LiNbO ₃ :Gd (0,05 мас. %) по ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH.....	104

ЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Аксенович Т. В.	Анализ геомагнитно-индуцированных токов в нейтралах автотрансформаторов на Северо-Западе России с применением машинного обучения.....	110
Кузнецов Н. М., Кривцов С. И.	Модернизация систем теплоснабжения Печенгского муниципального округа	125

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИНФОРМАТИКА

Солод В. С., Бутов О. А.	Применение алгоритмов машинного обучения в прокатном производстве стальной арматуры.....	136
Татарканов А. А., Логвин В. А., Шептунов С. А.	Использование информационных технологий для моделирования кинетики многокомпонентного ионного потока в тлеющем разряде при обработке деталей сложной формы.....	147
Татарканов А. А., Логвин В. А., Шептунов С. А.	Использование параметра SLR для оценки локальной неоднородности модифицированного слоя на поверхностях сложной формы при обработке в тлеющем разряде.....	160
Яковлев С. Ю., Шемякин А. С.	Возможности использования искусственного интеллекта при декларировании промышленной безопасности объектов.....	177

2/2026(17)

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

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

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

Deputy Editor-in-Chief
I. G. Tananaev, Academician of RAS,
DSc (Chemistry)

Editorial Council:
G. G. Matishov, Academician of RAS, DSc (Geography),
V. K. Zhirov, Cor. Member of RAS, DSc (Biology),
S. V. Lukichev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, DSc (Engineering),
E. A. Borovichev, PhD (Biology),
V. V. Dyadik, PhD (Economy),
A. S. Karpov, PhD (Engineering),
V. V. Manukovskiy, Executive Secretary

Editorial Board:
L. A. Smirnov, Academician of RAS, DSc (Engineering),
A. A. Voshkin, Cor. Member of RAS, DSc (Chemistry),
L. G. Gerasimova, DSc (Engineering),
A. V. Gorokhov, DSc (Engineering),
S. R. Derkach, DSc (Chemistry),
Yu. L. Zhukovskiy, DSc (Engineering),
A. M. Kalinkin, DSc (Chemistry),
N. V. Korovkin, DSc (Engineering),
S. I. Krivosheev, DSc (Engineering),
S. A. Kuznetsov, DSc (Chemistry),
V. A. Lipin, DSc (Engineering),
A. V. Masloboev, DSc (Engineering),
V. A. Masloboev, DSc (Engineering),
A. V. Mokeev, DSc (Engineering),
A. N. Nazarychev, DSc (Engineering),
A. G. Oleinik, DSc (Engineering),
M. N. Palatnikov, DSc (Engineering),
M. G. Popov, DSc (Engineering),
A. M. Safiulina, DSc (Chemistry),
N. V. Sidorov, DSc (Phys. & Math.),
Yu. A. Sychev, DSc (Engineering),
A. Ya. Fridman, DSc (Engineering),
M. G. Shishaev, DSc (Engineering),
A. V. Bezhan, PhD (Engineering),
T. N. Vasileva, PhD (Engineering),
I. O. Datyev, PhD (Engineering),
V. V. Kolobov, PhD (Engineering),
S. M. Masloboeva, PhD (Engineering),
E. K. Papynov, PhD (Chemistry),
V. N. Selivanov, PhD (Engineering),
A. M. Fedorov, PhD (Engineering)

Founder — Federal State Budget Institution of Science
Federal Research Centre “Kola Science
Centre of the Russian Academy of Sciences”.

Registration entry ПИ № ФС77-83506 от 24 июня 2022 г.,
issued by the Federal Service for Supervision
of Communications, Information Technology
and Mass Communications.

Scientific publication

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

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

CONTENTS

CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Brazovskaya E. Yu., Andreeva O. M., Golubeva O. Yu.	Effect of RHO zeolite synthesis conditions on the kinetics of CO ₂ adsorption....	5
Kravets V. A., Skorodumova M. A., Falin V. S.	Scintillation properties of Eu ³⁺ -doped bismuth borosilicate glass.....	13
Gerasimova L. G., Mitrofanova G. V., Shchukina E. S., Marchevskaya V. V.	Research on processing titanium concentrate separated by concentration methods.....	18
Kutikhina E. A., Popova A. N., Mazurova E. V., Sharonova O. M., Vereshchagina T. A.	Production of granulated sorbents based on microporous zirconosilicates and study of their sorption properties with Nd ³⁺	25
Evstigneeva D. M., Baeva A. P.	Evaluation of the coagulation and defoaming properties of ferrous sulfate solutions derived from titanium-magnetite concentrate of JSC "Apatit".....	39
Safiulina A. M., Lobach I. P., Rodionov E. A., Semenov A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V., Khamizov R. Kh., Ivanets D. V., Tananaev I. G.	Eudialyte — a promising raw material source of rare metals.....	48
Koigerova A. A., Tsvetov N. S.	Study of the kinetics of ultrasonic extraction of substances with antioxidant activity from the leaves of <i>Vaccinium vitis-idaea</i> L. in the media of low-melting hydrogen-bound complexes.....	77
Arsenikov L. V., Semenov A. A., Lizunov A. V., Tarasov V. R., Kuchero O. A., Pitelin N. S., Safiulina A. M., Tananaev I. G.	Dissolution of plutonium nitride in nitric acid as applied to the reprocessing of nitride fuel enriched with nitrogen-15.....	86
Kravets V. A., Skorodumova M. A., Falin V. S.	Effect of radiation-induced heating on the luminescence properties of Eu ³⁺ -doped alkali borosilicate glass.....	99
Bobreva L. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Investigation of the structural features of crystals LiNbO ₃ :Er (0.97 wt. %) and LiNbO ₃ :Gd (0.05 wt. %) from infrared absorption spectra in the region of valence vibrations of ON-groups.....	104

ENGINEERING AND ELECTRICAL ENGINEERING

Aksenovich T. V.	Analysis of geomagnetically induced currents in autotransformer neutrals in Northwestern Russia using machine learning.....	110
Kuznetsov N. M., Krivtsov S. I.	Modernization of heat supply systems of the Pechenga municipal district...	125

INFORMATION TECHNOLOGY AND COMPUTER SCIENCE

Solod V. S., Butov O. A.	Application of machine learning algorithms in the rolling production of steel rebar.....	136
Tatarkanov A. A., Logvin V. A., Sheptunov S. A.	Information technology-based modeling of the kinetics of a multicomponent ion flow in a glow discharge during the processing of complex-shaped parts....	147
Tatarkanov A. A., Logvin V. A., Sheptunov S. A.	Using the SLR parameter to assess local heterogeneity of the modified layer on complex-shaped surfaces during glow discharge processing.....	160
Yakovlev S. Yu., Shemyakin A. S.	Possibilities of using artificial intelligence in declaring industrial safety of facilities.....	177

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 549.67
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.001

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА RHO НА КИНЕТИКУ АДсорбЦИИ CO₂

Елена Юрьевна Бразовская^{1✉}, Ольга Максимовна Андреева², Ольга Юрьевна Голубева³

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС), Санкт-Петербург, Россия

¹Brazovskaya.ics@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

²olandreeva23@gmail.com

³olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

Аннотация

Получена серия образцов цеолита RHO гидротермальным методом с использованием и без органического структурообразующего агента (краун-эфира), а также методом паровой конверсии высушенного гидрогеля. Образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Удельная поверхность и пористость определены по данным низкотемпературной адсорбции азота. Кинетику адсорбции CO₂ исследовали при температуре 298 К и атмосферном давлении для катионообменных Na-форм цеолита, поскольку именно подвижность катионов Na⁺ обеспечивает диффузию молекул CO₂ через поры. Установлено, что наиболее перспективным среди трех образцов является Na-RHO, синтезированный методом паровой конверсии сухого геля, с адсорбционной емкостью 3,4 ммоль/г и существенно более быстрой кинетикой адсорбции по сравнению с гидротермально полученными аналогами.

Ключевые слова:

цеолит RHO, гидротермальный синтез, паровая конверсия сухого геля, бестемплатный синтез

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00040, <https://rscf.ru/project/24-79-00040>.

Для цитирования:

Бразовская Е. Ю., Андреева О. М., Голубева О. Ю. Влияние условий синтеза цеолита RHO на кинетику адсорбции CO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 5–12. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.001

CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

EFFECT OF RHO ZEOLITE SYNTHESIS CONDITIONS ON THE KINETICS OF CO₂ ADSORPTION

Elena Yu. Brazovskaya^{1✉}, Olga M. Andreeva², Olga Yu. Golubeva³

^{1–3}Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry (Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” — PNPI-ICS), St. Petersburg, Russia

¹Brazovskaya.ics@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

²olandreeva23@gmail.com

³olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

Abstract

A series of RHO zeolite samples was synthesized hydrothermally, both with and without an organic structure-directing agent (crown ether), as well as via steam-assisted conversion of a dried hydrogel. The samples were characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Specific surface area and porosity were determined from low-temperature nitrogen physisorption isotherms. CO₂ adsorption kinetics were investigated at 298 K and ambient pressure on the cation-exchanged Na-forms of the zeolite, as Na⁺ cation mobility facilitates CO₂ diffusion through the pores. Among the three samples, Na-RHO prepared by steam-assisted conversion of the dry gel proved most promising, exhibiting an adsorption capacity of 3.4 mmol/g and significantly faster kinetics than its hydrothermally synthesized counterparts.

Keywords:

RHO zeolite, hydrothermal synthesis, steam-assisted conversion, template-free synthesis

Financing

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-79-00040 from the Russian Science Foundation, <https://rscf.ru/project/24-79-00040>.

For citation:

Brazovskaya E. Yu., Andreeva O. M., Golubeva O. Yu. Effect of RHO zeolite synthesis conditions on the kinetics of CO₂ adsorption // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 5–12. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.001

Введение

Очистка дымовых и природных газов от CO₂ имеет ключевое значение для снижения парникового эффекта, повышения качества топлива и реализации технологий CCS/CCUS [1]. Эффективное удаление CO₂ перед выбросом в атмосферу остается приоритетной задачей для научного сообщества в области охраны окружающей среды [2, 3]. В частности, селективное разделение CO₂ от N₂ и CH₄ в потоках с низким парциальным давлением CO₂ требует материалов с высокой селективностью и адсорбционной емкостью при минимальных энергозатратах [4, 5].

На сегодняшний день удаление CO₂ в основном осуществляется поглощением алканаминами [6], что сопровождается высокими эксплуатационными расходами, токсичностью реагентов и потенциальными рисками для человека, животных и окружающей среды [7]. В связи с этим создание эффективных стратегий улавливания остается актуальной задачей. Особый интерес представляют технологии с использованием адсорбентов, обеспечивающих селективное связывание целевых газов.

Среди цеолитных адсорбентов, исследованных для разделения CO₂, особое внимание уделяется мелкопористым материалам с 8-членными входными кольцами (8-MR). В этом ряду выделяется цеолит RHO с доступным объемом пор около 0,36 см³/г и относительно малыми полостями, способствующими сильному взаимодействию с молекулами CO₂. Его структура состоит из α-ячеек (усеченных октаэдров), расположенных в вершинах и центре кубической элементарной ячейки; α-ячейки соединяются через двойные 8-членные кольца (D8R), формируя две непересекающиеся трехмерные системы каналов [8]. Уникальной особенностью цеолита RHO является структурная гибкость, позволяющая CO₂ проникать через D8R за счет временного смещения внекаркасных катионов, блокирующих поры, в то время как N₂ и CH₄ не обладают достаточным сродством для такого взаимодействия [9–14].

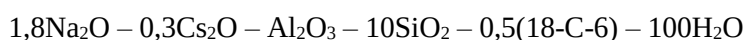
Существенным недостатком, ограничивающим применение цеолита RHO в динамических газоразделительных процессах, является его медленная кинетика адсорбции CO₂, обусловленная диффузионными ограничениями, а также трудоемкий гидротермальный синтез (HT) [15]. Синтез длится 8 сут при температуре 120 °C и требует использования дорогостоящего органического темплата — 18-краун-6 эфира [16].

В настоящей работе с целью оптимизации синтеза для преодоления диффузионных ограничений и повышения эффективности в динамических процессах газоразделения получена серия образцов цеолита RHO различными методами: стандартным гидротермальным синтезом (HT) с органическим темплатом и без него, а также паровой конверсией высушенного гидрогеля (SAC). Проведено сравнение физико-химических, структурных характеристик и адсорбционных свойств полученных образцов по отношению к CO₂.

Материалы и методы

Исходные вещества и реагенты. Для синтеза цеолита RHO использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США): гидроксид цезия (50 мас. % водный раствор), гидроксид натрия (98 мас. %), краун-эфир (18-С-6), коллоидный диоксид кремния (LUDOX HS-40, 40 мас. % суспензии в H₂O), алюминат натрия, нитрат аммония, нитрат натрия, нитрат цезия и деионизированную воду с удельной проводимостью не более 0,2 мкСм/см.

Синтез цеолита RHO. Исходную реакционную смесь следующего мольного состава:



(где (18-С-6) — краун-эфир) — готовили по методике из работы [16]. Гидроксид натрия, гидроксид цезия и краун-эфир растворяли в деионизированной воде. К полученному раствору добавляли алюминат

натрия и перемешивали до полного растворения. Затем при постоянном перемешивании по каплям вводили коллоидный диоксид кремния и полученный гидрогель выдерживали при перемешивании в течение 24 ч для старения.

Далее синтез проводили двумя способами:

- 1) гидротермальный синтез (приготовленный гидрогель помещали в автоклав и выдерживали при температуре 120 °С в течение 8 сут);
- 2) синтез методом паровой конверсии сухого геля.

После старения гидрогель высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч и измельчали в вибрационной мельнице (Fritsch “Pulverisette 0”). Для синтеза цеолита 1 г сухого геля помещали в тefлоновый вкладыш объемом 20 мл, который, в свою очередь, помещали во вкладыш объемом 100 мл с добавлением воды, чтобы она не контактировала с сухим гелем. Автоклав из нержавеющей стали нагревали при 140 °С в течение 48 ч. Метод SAC позволяет преобразовывать аморфный гель в кристаллическую форму за счет адсорбции и конденсации водяного пара без непосредственного контакта геля с водой. Пар конденсируется на поверхности сухого геля, обеспечивая локальную гидратацию, что способствует зарождению и росту кристаллической фазы.

Методика получения цеолита RHO без добавления структурообразующего агента отличалась составом исходной реакционной смеси и условиями синтеза, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Формулы гидрогелей и условия приготовления образцов цеолита RHO
Hydrogel formulas and conditions for preparation of RHO zeolite samples

№ п/п	Состав исходной реакционной смеси	Синтез	Темплат	Условия синтеза	
				Температура, °С	Время, сут
1	$1,8\text{Na}_2\text{O}-0,3\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-0,5(18\text{-C-6})-100\text{H}_2\text{O}$	HT	Краун-эфир	120	8
2	$3,56\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{Cs}_2\text{O}-1,0\text{Al}_2\text{O}_3-10,8\text{SiO}_2-110\text{H}_2\text{O}$	HT	—	100	2
3	$1,8\text{Na}_2\text{O}-0,3\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-0,5(18\text{-C-6})$	SAC	Краун-эфир	140	2

После завершения синтеза продукты промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили при температуре 100 °С в течение 24 ч, а затем термообрабатывали при 550 °С в течение 4 ч для удаления гидратационной воды и органического темплата.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре MAXima_X XRD-7000 с использованием излучения CuK α . Рабочие параметры: напряжение — 40 кВ, ток — 30 мА. Диапазон измерений — $2\theta = 2\text{--}55^\circ$, шаг сканирования — $0,02^\circ$. Фазовый анализ осуществлялся с использованием международной базы данных ICDD (2006). Относительную кристалличность образцов рассчитывали по уравнению, используя сумму интенсивностей дифракционных рефлексов при углах $2\theta = 8,3^\circ$, $18,6^\circ$ и $25,1^\circ$. За 100 % принималась кристалличность образца, синтезированного по стандартной методике (гидротермальный синтез при 120 °С в течение 8 сут):

$$\% \text{ кристалличности} = \frac{\sum \text{Интенсивность XRD рефлексов образца}}{\sum \text{Интенсивность XRD рефлексов стандартного цеолита RHO}} 100 \%. \quad (1)$$

Морфология и элементный состав образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 3SBH (Чехия), оснащенном рентгеновским микроанализатором X-Act Energy (Oxford Instruments, Великобритания). Образцы закрепляли на предметном столике при помощи двустороннего токопроводящего скотча. Перед анализом на поверхность наносился углеродный слой методом распыления углеродной нити между двумя высокопоточными электродами с использованием автоматической установки Q150RE (Quorum Technologies Ltd., Великобритания).

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы N₂ были получены при температуре 77 К с использованием прибора Quantachrome NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США).

Кинетику адсорбции цеолита RHO по отношению к CO₂ при нормальных условиях (1 атм, 25 °С) определяли гравиметрическим методом на лабораторной установке (Figure. S1). В стеклянный реактор объемом 15 мл помещали 0,2–0,5 г предварительно активированного образца (кальцинация при 550 °С, 4 ч). Затем при постоянном потоке чистого CO₂ (99,99 %, 0,4 л/мин) регистрировали прирост массы и время до достижения равновесия.

Сорбционную емкость определяли по формуле

$$q = \frac{\Delta P}{m_n \cdot M} 1000, \quad (2)$$

где ΔP — разность массы навески в определенный момент времени, г; m_n — масса исходной навески, г; $M = 44$ г/моль — молярная масса CO₂.

Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа подтверждают получение однофазных образцов цеолита RHO с характерными рефлексами и без пиков примесных кристаллических фаз (рис. 1). Полученный методом SAC образец, по сравнению со стандартным гидротермальным синтезом, обладает относительной кристалличностью 90 %. Кристалличность образца бестемплатного синтеза составляет 130 %.

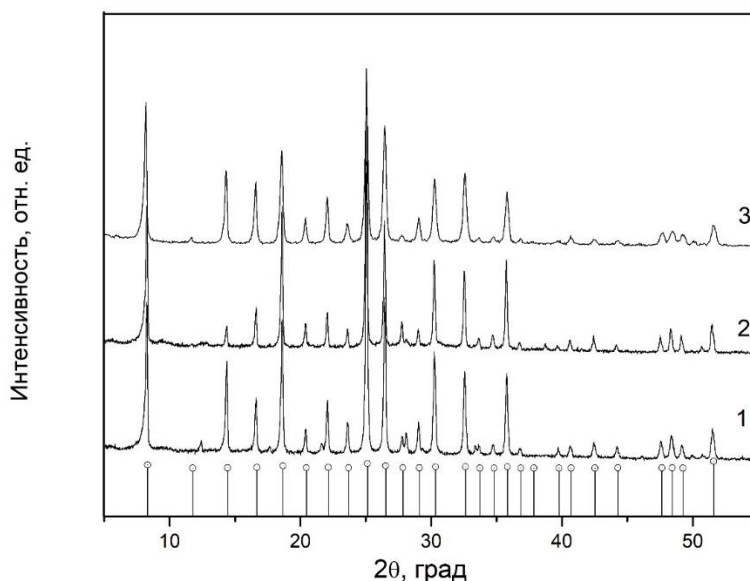


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов цеолита RHO: 1 — RHO_HT; 2 — RHO_HT (без темплата); 3 — RHO_SAC (○ — штрих-диаграмма стандарта цеолита RHO (ICDD 00-039-1366))

Fig. 1. X-ray diffractograms of RHO zeolite samples: 1 — RHO_HT, 2 — RHO_HT (without template); 3 — RHO_SAC (○ — barcode diagram of the RHO zeolite standard (ICDD 00-039-1366))

Все образцы, по данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), обладают характерной для цеолита RHO морфологией — усеченными кубооктаэдрами. Средние размеры кристаллов составляют: для гидротермального синтеза — $1,2 \pm 0,1$ мкм; для бестемплатного гидротермального синтеза — $0,4 \pm 0,04$ мкм; для метода SAC — $1,7 \pm 0,4$ мкм.

Химический состав и пористые характеристики образцов цеолита RHO, полученных различными методами, приведены в табл. 2.

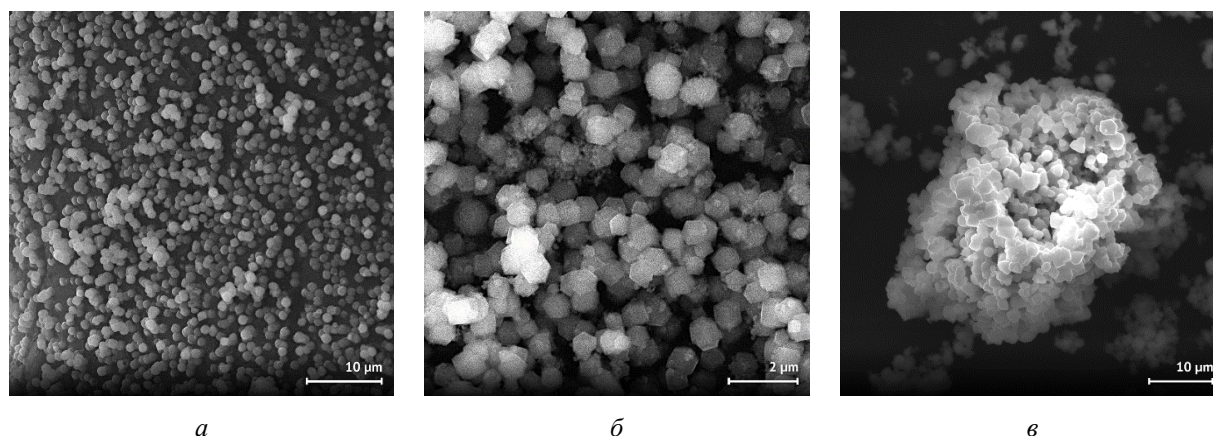


Рис. 2. Микрофотографии образцов цеолита RHO: *a* — RHO_HT; *б* — RHO_HT (без темплата); *в* — RHO_SAC
Fig. 2. Micrographs of RHO zeolite samples: *a* — RHO_HT, *b* — RHO_HT (without template); *c* — RHO_SAC

Таблица 2

Химический состав образцов цеолита RHO
Chemical composition of RHO zeolite samples

Образец	Химический состав, мас. %				Атомное отношение Si/Al	$S_{уд}$, м ² /г*	$V_{пор}^*$, см ³ /г
	Na ₂ O	Cs ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
RHO_HT	8,4±0,1	7,5±0,4	9,8±0,1	59,4±0,6	5,3	537	0,32
RHO_HT (без темплата)	8,6±1,1	15,4±1,0	17,2±0,4	58,9±0,7	3,4	116	0,38
RHO_SAC	5,4±0,6	12,1±1,9	12,4±0,6	70,1±1,5	5,0	609	0,13

* Наиболее точную оценку внутрикристаллического порового объема «пустого» каркаса можно получить при рассмотрении адсорбции на протонной форме, в связи с чем значения площади удельной поверхности и суммарного объема пор приведены для H⁺-форм цеолита RHO.

Анализ химического состава показал, что силикатный модуль у цеолита, синтезированного с использованием краун-эфира, оказался выше, чем в образце, полученном без его добавления.

Повышение силикатного модуля в присутствии краун-эфира объясняется его функцией как направляющего агента структуры. Краун-эфиры, обладая высокой комплексообразующей способностью, способны избирательно стабилизировать промежуточные кремнийсодержащие фрагменты в процессе кристаллизации. Это ограничивает включение алюминия в каркас и способствует формированию более высокомодульной структуры с преобладанием кремния. Таким образом, краун-эфир играет ключевую роль в направленном синтезе цеолита, способствуя формированию более кремнийсодержащих каркасов. В отсутствие темплата кристаллизация протекает менее направленно, что приводит к более свободному включению алюминия в каркасную структуру [17].

Образец, синтезированный без органического темплата, имел значительно меньшие значения удельной поверхности (116 м²/г) и пористости (0,13 см³/г) по сравнению с аналогичными образцами, полученными с темпломатом. Такое различие объясняется стерической активностью краун-эфиров, которая позволяет создавать систему пор. Он выступает в качестве пространственного темплата, создавая систему регулярных пор, тогда как их отсутствие приводит к образованию более плотного и менее пористого материала.

Кинетические кривые адсорбции CO₂ различных образцов цеолита RHO представлены на рис. 3. Неоднократно было показано, что при давлении ниже 1 бар внекаркасные катионы Cs⁺, расположенные в D8R, частично блокируют поры и диффузия CO₂ в цеолите-RHO осуществляется преимущественно

через поры, где располагаются катионы Na^+ [13, 14, 18, 19]. Именно поэтому перед адсорбционными испытаниями все образцы были переведены в Na-форму путем проведения ионного обмена сначала в NH_4 -форму (1 М растворе NH_4NO_3 , 3 ч, 90 °С), затем в Na-форму (1 М растворе NH_4NO_3 , 3 ч, 90 °С).

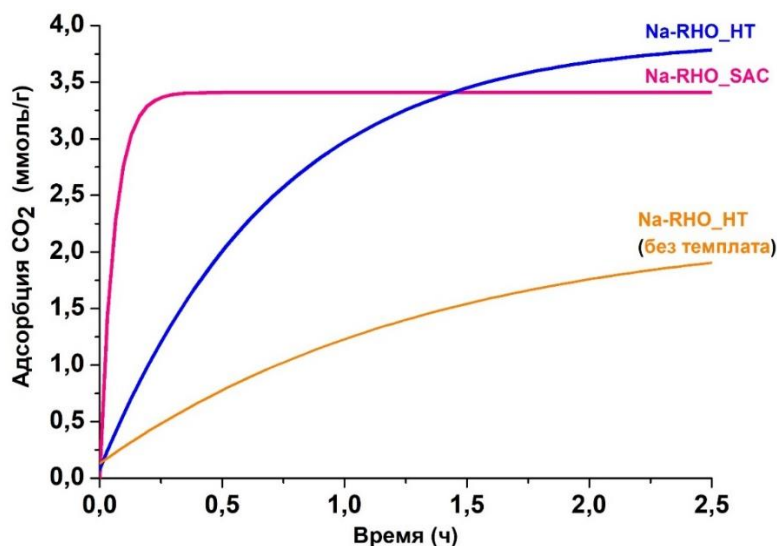


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции CO_2
Fig. 3. Kinetic curves of CO_2 adsorption

Образец Na-RHO_HT, синтезированный с использованием органического темплата, демонстрирует наибольшую адсорбционную емкость по CO_2 — 3,9 ммоль/г. Освобождение полостей от катионов Cs^+ способствует увеличению емкости образца. Однако для достижения плато по сорбции требуется более 120 мин, что согласуется с данными ранних исследований [11, 20]. Образец Na-RHO_HT (без темплата) характеризуется более низкой адсорбционной емкостью по CO_2 — 2,3 ммоль/г и медленной кинетикой адсорбции. Насыщение наступает в течение 240 мин. Низкая сорбционная емкость и скорость адсорбции, вероятно, обусловлены малыми значениями удельной поверхности и пористости. Наиболее перспективным оказался образец Na-RHO_SAC с адсорбционной емкостью 3,4 ммоль/г и значительно более быстрой кинетикой адсорбции. Адсорбционно равновесие достигается в течение 20 мин.

Выводы

Цеолит RHO, синтезированный методом паровой конверсии сухого геля (SAC), сочетает в себе высокую кристалличность, фазовую чистоту, контролируемую морфологию и быструю кинетику адсорбции CO_2 . Основным ограничением традиционного RHO оставалась медленная диффузия CO_2 , затруднявшая применение в динамических процессах газоразделения. Метод SAC устраняет эти диффузионные ограничения благодаря повышенной удельной поверхности и пористости, в частности, за счет формирования вторичной пористости в крупных агрегатах частиц во время синтеза. Это обеспечивает высокую адсорбционную емкость и ускоренную кинетику, делая материал перспективным для цеолитных мембран селективного разделения CO_2 .

Список источников

1. Small Gas Adsorption and Separation in Small-Pore Zeolites / K. C. Kemp [et al.] // New Developments in Adsorption/ Separation of Small Molecules by Zeolites / eds. S. Valencia, F. Rey. Cham: Springer International Publishing, 2020. P. 1–30.
2. Raganati F., Ammendola P. CO_2 Post-combustion Capture: A Critical Review of Current Technologies and Future Directions // Energy Fuels. 2024. Vol. 38 (15). P. 13858–13905.
3. Development of zeolite adsorbents for CO_2 separation in achieving carbon neutrality / Z. Tao [et al.] // Mater. Sustain. 2024. Vol. 2 (20).

4. CO₂ separation technologies: Clean energy solutions for greening environment / M. S. A. Joarder [et al.] // *Sustain. Chem. Clim. Action*. 2026. Vol. 8. 100168.
5. Progress in carbon capture technologies / T. Wilberforce [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 761. 143203.
6. D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials // *Angew. Chem. Int.* 2010. Vol. 49. P. 6058–6082.
7. Ameen A. W., Budd P. M., Gorgojo P. Superglassy polymers to treat natural gas by hybrid membrane/amine processes: Can fillers help? // *Membranes*. 2020. Vol. 10. P. 413–437.
8. Neutron powder diffraction study of a Na,Cs-RHO zeolite / W. H. Baur [et al.] // *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*. 1989. Vol. 187 (1–4). P. 253–266.
9. CO₂ Adsorption in the RHO Family of Embedded Isorecticular Zeolites / J. G. Min [et al.] // *J. Phys Chem. C*. 2018. Vol. 122 (50). P. 28815–28824.
10. Zeolite RHO: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification / M. Palomino [et al.] // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48 (2). P. 215–217.
11. Enhancing the CO₂ adsorption kinetics on Na-RHO and Cs-MER zeolites by NH₄F/H₂O₂ etching induced mesoporosity / K. S. Kencana [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 451. 138520.
12. Carbon Dioxide Adsorption Properties in Ion-exchanged Zeolites RHO / S. Araki [et al.] // *Chem. Lett.* 2012. Vol. 41 (1). P. 125–126.
13. Cs-RHO Goes from Worst to Best as Water Enhances Equilibrium CO₂ Adsorption via Phase Change / L. Xu [et al.] // *Langmuir*. 2021. Vol. 37 (47). P. 13903–13908.
14. Understanding Carbon Dioxide Adsorption on Univalent Cation Forms of the Flexible Zeolite RHO at Conditions Relevant to Carbon Capture from Flue Gases / M. M. Lozinska [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134 (42). P. 17628–17642.
15. Synthesis and Crystal Structure of Zeolite Rho — A New Zeolite Related to Linde Type A / H. E. Robson [et al.] // *Adv. Chem. Ser.* 1973. Vol. 121. P. 106–115.
16. Robson H., Lillerud K. P. Chapter 82 — RHO High-silica RHO Si(80), Al(20) // *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Amsterdam: Elsevier Science, 2001. P. 249–250.
17. The structure and location of 18-crown-6 ether in zeolites RHO and ZK-5 / A. Nearchou [et al.] // *Chemistry*. 2022. Vol. 4 (1). P. 168–184.
18. Study of RHO zeolite with different cations for CO₂/CO separation in pressure swing adsorption / D. Liang [et al.] // *Micro & Nano Letters*. 2021. Vol. 16 (5). P. 319–326.
19. Cation Gating and Relocation during the Highly Selective “Trapdoor” Adsorption of CO₂ on Univalent Cation Forms of Zeolite RHO / M. M. Lozinska [et al.] // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26 (6). P. 2052–2061.
20. PST-29: A Missing Member of the RHO family of Embedded Isorecticular Zeolites / H. Lee [et al.] // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30 (19). P. 6619–6623.

References

1. Kemp K. C., Min J. G., Choi H. J., Hong S. B. Small Gas Adsorption and Separation in Small-Pore Zeolites. *New Developments in Adsorption/Separation of Small Molecules by Zeolites*. Cham, Springer International Publishing, 2020, pp. 1–30.
2. Raganati F., Ammendola P. CO₂ Post-combustion Capture: A Critical Review of Current Technologies and Future Directions. *Energy Fuels*, 2024, Vol.38, No. 15, pp. 13858–13905.
3. Tao Z., Tian Y., Wu W., Liu Z., Fu W., Kung C.-W., Shang J. Development of zeolite adsorbents for CO₂ separation in achieving carbon neutrality. *Mater. Sustain.*, 2024, Vol. 2, No. 20.
4. Joarder M. S. A., Kabir M. F. Hasan M. H., Islam M. S., Kutub, A. CO₂ separation technologies: Clean energy solutions for greening environment. *Sustain. Chem. Clim. Action.*, 2026, Vol. 8, 100168.
5. Wilberforce T., Olabi A. G., Sayed E. T., Elsaid K., Abdelkareem M. A. Progress in carbon capture technologies. *Sci. Total Environ.*, 2021, Vol. 761, 143203.
6. D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angew. Chem. Int.*, 2010, Vol. 49, pp. 6058–6082.
7. Ameen A. W., Budd P. M., Gorgojo P. Superglassy polymers to treat natural gas by hybrid membrane/amine processes: Can fillers help? *Membranes.*, 2020, Vol. 10, pp. 413–437.
8. Baur W. H., Bieniok A., Shannon R. D., Prince E. Neutron powder diffraction study of a Na,Cs-RHO zeolite. *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials.*, 1989, Vol. 187, No. 1–4. pp. 253–266.
9. Min J. G., Kemp K. C., Lee H., Hong S. B. CO₂ Adsorption in the RHO Family of Embedded Isorecticular Zeolites. *J. Phys Chem. C.*, 2018, Vol. 122, No. 50, pp. 28815–28824.

10. Palomino M., Corma A., Jordá J. L., Rey F., Valencia S. Zeolite RHO: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. *Chem. Commun.*, 2012, Vol. 48, No. 2, pp. 215–217.
11. Kencana K. S., Choi H. J., Kemp K. C., Hong S. B. Enhancing the CO₂ adsorption kinetics on Na-RHO and Cs-MER zeolites by NH₄F/H₂O₂ etching induced mesoporosity. *Chem. Eng. J.*, 2023, Vol. 451, 138520.
12. Araki S., Kiyohara Y., Tanaka S., Miyake Y. Carbon Dioxide Adsorption Properties in Ion-exchanged Zeolites RHO. *Chem. Lett.*, 2012, Vol. 41, No. 1, pp. 125–126.
13. Xu L., Okrut A., Tate G. L., Ohnishi R., Wu K.-L., Xie D., Kulkarni A., Takewaki T., Monnier J. R., Katz A. Cs-RHO Goes from Worst to Best as Water Enhances Equilibrium CO₂ Adsorption via Phase Change. *Langmuir*, 2021, Vol. 37, No. 47, pp. 13903–13908.
14. Lozinska M. M., Mangano E., Mowat J. P. S., Shepherd A. M., Howe R. F., Thompson S. P., Parker J. E., Brandani S., Wright P. A. Understanding Carbon Dioxide Adsorption on Univalent Cation Forms of the Flexible Zeolite RHO at Conditions Relevant to Carbon Capture from Flue Gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, Vol. 134, No. 42, pp. 17628–17642.
15. Robson H. E., Shoemaker D. P., Ogilvie R. A., Manor P. C. Synthesis and Crystal Structure of Zeolite RHO — A New Zeolite Related to Linde Type A. *Adv. Chem. Ser.*, 1973, Vol. 121, pp. 106–115.
16. Robson H., Lillerud K. P. Chapter 82 — RHO High-silica RHO Si(80), Al(20). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Amsterdam, Elsevier Science, 2001, pp. 249–250.
17. Nearchou A., Dejoie C., Raithby P., Sartbaeva A. The structure and location of 18-crown-6 ether in zeolites RHO and ZK-5. *Chemistry*, 2022, Vol. 4, No. 1, pp. 168–184.
18. Liang D., Hu Y., Bao Q., Zhang J., Sun P., Feng J., Xu M., Zhang H. Study of RHO zeolite with different cations for CO₂/CO separation in pressure swing adsorption. *Micro & Nano Letters*, 2021, Vol. 16, No. 5, pp. 319–326.
19. Lozinska M. M., Mowat J. P. S., Wright P. A., Thompson S. P., Jordá J. L., Palomino M., Valencia S., Rey F. Cation Gating and Relocation during the Highly Selective “Trapdoor” Adsorption of CO₂ on Univalent Cation Forms of Zeolite RHO. *Chem. Mater.*, 2014, Vol. 26, No. 6, pp. 2052–2061.
20. Lee H., Shin J., Choi W., Choi H.-J., Yang T., Zou X., Hong S. B. PST-29: A Missing Member of the RHO family of Embedded Isorecticular Zeolites. *Chem. Mater.*, 2018, Vol. 30, No. 19, pp. 6619–6623.

Информация об авторах

Е. Ю. Бразовская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

О. М. Андреева — старший лаборант;

О. Ю. Голубева — доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией.

Information about the authors

E. Yu. Brazovskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

O. M. Andreeva — Senior Laboratory Assistant;

O. Yu. Golubeva — DSc (Chemistry), Leading Researcher, Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 15.03.2026; одобрена после рецензирования 20.04.2026; принята к публикации 20.04.2026.
The article was submitted 15.03.2026; approved after reviewing 20.04.2026; accepted for publication 20.04.2026.

Научная статья
УДК 538.958
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.002

СЦИНТИЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТОВОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Eu^{3+}

Влад Андреевич Кравец¹, Мария Алексеевна Скородумова², Виталий Сергеевич Фалин³

^{1–3}Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹vladislav2033@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5416-9483>

²msakroira@gmail.com

³vitalik.fvs@yandex.ru

Аннотация

Синтезирована серия образцов состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-ZnO}$ с варьированием концентрации Eu_2O_3 . Методом локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) установлено расхождение между номинальным составом шихты и составом полученных стекол. Исследование катодолуминесценции (КЛ) показало, что спектры всех образцов характеризуются интенсивной люминесценцией в красной области спектра, соответствующей переходам ионов Eu^{3+} ($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$). Установлено, что оптимальная концентрация активатора, при которой достигается максимум интенсивности люминесценции, лежит в диапазоне 2,7–5,1 мол. % Eu_2O_3 . Анализ спектров поглощения выявил наличие полос, связанных с ионами Eu^{3+} и висмутом (Bi^0), при этом вклад поглощения висмута в красной области незначителен. Продемонстрирована перспективность полученных материалов для применения в качестве сцинтилляторов, работающих в красном оптическом диапазоне.

Ключевые слова:

люминесценция, редкоземельные ионы, висмутовое боросиликатное стекло

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-01543 (<https://rscf.ru/project/25-29-01543>).

Финансирование

Грант Российского научного фонда № 25-29-01543.

Для цитирования:

Кравец В. А., Скородумова М. А., Фалин В. С. Сцинтиляционные свойства висмутового боросиликатного стекла, легированного Eu^{3+} // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.002

Original article

SCINTILLATION PROPERTIES OF Eu^{3+} -DOPED BISMUTH BOROSILICATE GLASS

Vlad A. Kravets¹, Mariya A. Skorodumova², Vitalij S. Falin³

^{1–3}Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

¹vladislav2033@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5416-9483>

²msakroira@gmail.com

³vitalik.fvs@yandex.ru

Abstract

A series of glass samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-ZnO}$ system with varying Eu_2O_3 concentrations was synthesized. Electron probe microanalysis (EPMA) revealed a discrepancy between the nominal batch composition and the actual composition of the obtained glasses. Cathodoluminescence (CL) studies showed that the spectra of all samples are characterized by intense red emission corresponding to Eu^{3+} ion transitions ($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$). The optimal activator concentration for maximum luminescence intensity was determined to be in the range of 2.7–5.1 mol.% Eu_2O_3 . Analysis of absorption spectra revealed bands associated with Eu^{3+} and bismuth (Bi^0) ions; however, the contribution of bismuth absorption in the red region is negligible. The potential of these materials for applications as scintillators operating in the red optical range is demonstrated.

Keywords:

luminescence, rare-earth ions, bismuth borosilicate glass

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 25-29-01543 (<https://rscf.ru/project/25-29-01543>).

Funding

Russian Science Foundation, Project No. 25-29-01543 (<https://rscf.ru/project/25-29-01543>).

For citation:

Kravets V. A., Skorodumova M. A., Falin V. S. Scintillation properties of Eu^{3+} -doped bismuth borosilicate glass // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.002

Введение

Стекла, активированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются перспективными материалами для производства сцинтилляторов и визуализаторов ультрафиолетового и высокоэнергетического излучения в различных приложениях радиометрии [1]. Большим недостатком активированных РЗИ стекол является склонность к сегрегации активатора, что приводит к низкой эффективности преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое [2]. Поэтому в качестве матрицы для активации было предложено синтезировать многокомпонентное боросиликатное стекло с висмутом ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SrO-ZnO}$). Состав стекла с висмутом был разработан по литературным и патентным данным и наиболее близок к [3], но, в отличие от данного стекла, имеет в составе соактиваторы в виде оксидов бария и стронция. Тяжелые висмутовые стекла обладают большой плотностью и коэффициентом преломления, что делает их перспективной матрицей для активирования редкоземельными ионами [4]. Также висмутовые стекла являются альтернативой экологически небезопасным свинцовым стеклам. В качестве РЗИ активатора в стекле был выбран Eu^{3+} , обладающий интенсивной люминесценцией в красном оптическом диапазоне. Также Eu^{3+} можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого крайне чувствителен к структурным изменениям.

Целью данной работы является синтез и исследование люминесцентных свойств аморфных сцинтилляторов на основе активированных боросиликатных стекол.

Процедура синтеза и образец для исследования

В работе были исследованы висмут-боросиликатные стекла (Si-Bi-x) с различной концентрацией активатора, где x — мольное содержание оксида европия в матрице. Синтез висмутовых стекол осуществлялся при температуре 1180°C с выдержкой в 1 ч в корундовых тиглях. Синтез проводился в окислительных условиях с использованием муфельной лабораторной печи СНОЛ/1300. После извлечения стекол из тигля были изготовлены плоскопараллельные пластины размером примерно 5×5 мм и толщиной около 3 мм, поверхности которых шлифовались и полировались.

Экспериментальные методы

Для исследования образцов методами КЛ и РСМА использовался электронно-зондовый микроанализатор САМЕВАХ (Самеса, Франция), совмещенный с катодолюминесцентной станцией оригинальной конструкции [5]. Также станция оснащена оптическим микроскопом, что позволяет делать фотографии поверхности образца, в том числе во время облучения электронным пучком.

Для обеспечения стока заряда на образцы напылялась углеродная пленка с использованием вакуумного универсального поста JEE-4C (JEOL, Япония).

Метод локальной катодолюминесценции позволяет получать спектры КЛ с латеральным разрешением от 1 мкм, что позволяет исследовать однородность люминесцентных свойств образцов. Метод также дает возможность получать КЛ изображения образцов в расфокусированном электронном пучке, по которым можно оценить однородность катодолюминесценции образца в области диаметром до 200 мкм.

Спектры КЛ были получены при диаметре электронного пучка 2 мкм, ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе 3 нА. КЛ-изображения были получены при диаметре электронного пучка 200 мкм, ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе 100 нА.

Локальность метода РСМА, как и метода КЛ, в зависимости от диаметра электронного пучка, может варьироваться в диапазоне от 1 до 200 мкм. Измерение состава образцов проводилось при ускоряющем напряжении электронов 20 кВ и поглощенном токе 15 нА, диаметре электронного пучка 2 мкм. В качестве эталонов использовались монокристаллы EuPO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , SiO_2 , Bi, Zn, $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии, в предположении,

что материал является смесью оксидов. Содержание оксида бора рассчитывалось как разность между 100 % и суммой остальных оксидов. Для каждого образца было проведено не менее пяти анализов состава в случайных областях. Это позволило получить усредненный элементный состав и оценить однородность распределения элементов в образцах.

Результаты исследований

Составы стекол, определенные методом РСМА, приведены в таблице. Погрешность измерения содержания оксидов в шихте (кроме бора) составляет не менее 10 % от полученных величин. Состав стекол значительно отличается от закладываемого состава исходной шихты, это связано с различной скоростью улетучивания компонентов шихты, а также с диффузией оксида алюминия из тигля при варке стекол [6]. Также стоит отметить несколько завышенные значения оксида бора, поскольку бор рассчитывался по разности.

Составы образцов стекол Si-Bi, измеренные методом РСМА, мол. %
Compositions of Si-Bi glass samples measured by the EPMA method, mol%

Образец	B ₂ O ₃	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	SrO	ZnO	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
Si-Bi-0.4	31,1	35,5	7,5	7,2	4,2	4,7	8,0	1,4	0,4
Si-Bi-1.1	32,9	27,0	9,6	11,2	4,1	5,3	8,1	0,8	1,1
Si-Bi-2.7	30,7	28,3	8,5	11,1	4,4	6,5	8,1	–	2,7
Si-Bi-5.1	30,2	21,1	10,7	11,0	4,6	7,9	9,3	–	5,1
Si-Bi-6.4	28,8	21,3	11,2	10,8	4,1	7,7	9,7	–	6,4
Si-Bi-7.1	29,0	19,2	14,7	11,4	3,3	7,0	8,2	–	7,1

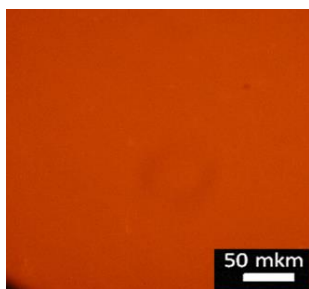


Рис. 1. Характерное для всех стекол серии Si-Bi-x КЛ изображение в натуральных цветах

Fig. 1. The image in natural colors typical for all Si-Bi-x CL series glasses

Латеральная однородность образцов была оценена на основании КЛ-изображений и исследована методом РСМА. Обнаружено, что все образцы однородны. КЛ-изображение образца Si-Bi-2.7 (рис. 1), характерное для однородного прозрачного стекла, без включений. КЛ-изображение в натуральных цветах характеризуется интенсивной люминесценцией в красном оптическом диапазоне, свойственной для оксидных материалов, легированных Eu³⁺. Данная КЛ-картина типична для всех стекол исследуемой серии образцов.

КЛ-спектр, характерный для стекол Si-Bi-x, показан на рис. 2. В КЛ-спектрах аморфных образцов Si-Bi-x наблюдались оптические переходы Eu³⁺ только с уровня ⁵D₀. Наиболее интенсивная люминесцентная полоса в спектрах принадлежит электродипольному переходу ⁵D₀–⁷F₂ (с максимумом 612 нм), что указывает на низкосимметричное локальное положение Eu³⁺

в материале. Считается, что в оксидных стеклах на основе SiO₂ и B₂O₃ редкоземельные ионы 3+ занимают позиции, близкие к C_{2v}. Максимум интенсивности перехода ⁵D₀–⁷F₂ в КЛ-спектрах наблюдается в образце с 2,7 мол. % Eu₂O₃ (см. рис. 2, вставка). При больших концентрациях европия наблюдается плавный спад интенсивности в зависимости от образца, объясняющийся концентрационным тушением. Таким образом, оптимальная концентрация активатора в стеклах Si-Bi-x находится в диапазоне 2,7–5,1 мол. %.

На рис. 3 представлены спектры поглощения стекол, полученные для всех образцов в видимом диапазоне, они отражают основные особенности синтезированных стекол.

Во всех образцах, помимо начала края собственного поглощения, в спектрах наблюдались узкие пики поглощения, связанные с Eu³⁺, и широкая полоса поглощения, связанная с Bi⁰ [7]. Интенсивность полос поглощения хорошо коррелирует с содержанием Eu и Bi соответственно. Стоит отметить, что

влияние поглощения висмута на красный оптический диапазон незначительно, поэтому эти стекла перспективны для сцинтилляционных применений в красном оптическом диапазоне.

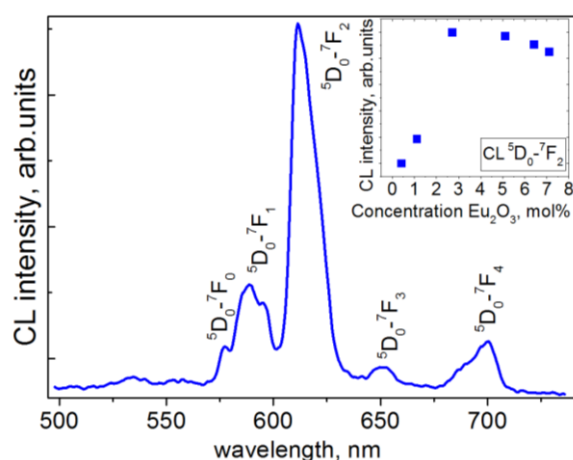


Рис. 2. Характерный для всех стекол серии Si-Bi-x КЛ спектр Eu^{3+} и зависимость интенсивности КЛ стекла от содержания Eu_2O_3 (вставка)

Fig. 2. The Eu^{3+} CL spectrum characteristic of all Si-Bi-x series glasses and the dependence of the CL intensity of the glasses on the Eu_2O_3 content (box)

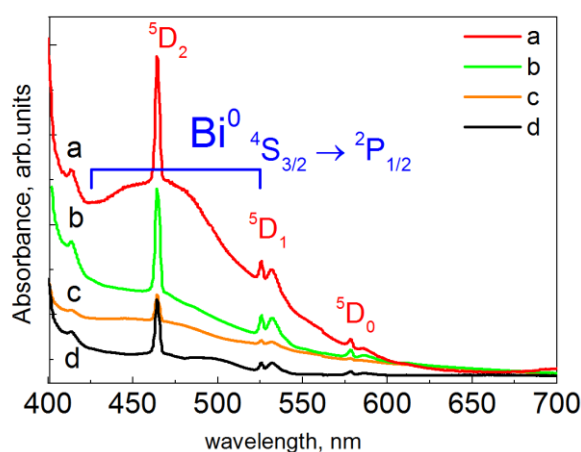


Рис. 3. Спектры поглощения образцов:

a — Si-Bi-7.1; b — Si-Bi-6.4; c — Si-Bi-1.1; d — Si-Bi-2.7 в видимом спектральном диапазоне

Fig. 3. Absorption spectra of samples:

a — Si-Bi-7.1; b — Si-Bi-6.4; c — Si-Bi-1.1; d — Si-Bi-2.7 in the visible spectral range

Выводы

Были синтезированы и исследованы висмутовые боросиликатные стекла с Eu^{3+} . Методом РСМА установлено расхождение составов стекол и шихты из-за улетучивания компонентов. В спектрах катодолуминесценции доминирует красный переход $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 нм). Оптимальная концентрация активатора составляет 2,7–5,1 мол. % Eu_2O_3 , выше которой наступает концентрационное тушение. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность создания аморфных сцинтилляторов на основе висмут-боросиликатной матрицы с контролируемым составом и предсказуемыми люминесцентными свойствами.

Висмутовые стекла обладают высокой плотностью и коэффициентом преломления, что обеспечивает эффективное торможение ионизирующего излучения, но при этом не снижает значительно интенсивность сцинтилляций благодаря сохранению высокой прозрачности в рабочем (красном)

оптическом) диапазоне. Сочетание высокой плотности и интенсивной люминесценции Eu^{3+} делает данные стекла перспективной и экологически более безопасной альтернативой традиционным свинцовым сцинтилляционным стеклам. Благодаря высокой однородности, оптимизированной концентрации Eu^{3+} и низкой симметрии его локального окружения (что повышает вероятность электрических дипольных переходов) такие стекла могут быть рекомендованы для использования в радиометрии, визуализации ультрафиолетового и рентгеновского излучения, а также в качестве активных сред для преобразования высокоэнергетического излучения в оптический сигнал.

Список источников

1. Blasse G. Scintillator materials // Chem. Mater. 1994. Vol. 6. P. 1465–1475.
2. Auzel F., Goldner P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses // Opt. Mater. 2001. Vol. 16. P. 93–103.
3. Стеклообразование и люминесцентные свойства стекол в системах $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ / С. Ю. Цыретарова [и др.] // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 12. С. 1374–1379.
4. Синтез нанокompозитов на основе $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) стекол / А. В. Егорышева [и др.] // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 4. С. 495–500.
5. Zamoryanskaya M. V., Konnikov S. G., Zamoryanskii A. N. A versatile electron probe microanalyzer for localized luminescence investigations // Instrum. Exp. Tech. 2004. Vol. 47, No. 4. P. 477.
6. О предельной растворимости оксида алюминия в стеклофазе $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ / Т. С. Севостьянова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI, № 6. С. 105–107.
7. Effect of gamma-ray irradiation on the optical properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses / Y. Ou [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93, No. 2. P. 338–341.

References

1. Blasse G. Scintillator materials. Chem. Mater., 1994, Vol. 6, pp. 1465–1475.
2. Auzel F., Goldner P. Towards rare-earth clustering control in doped glasses. Opt. Mater., 2001, Vol. 16, pp. 93–103.
3. Tsyretarova S. Y., Eremina N. S., Kozhevnikova N. M., Mokrousov G. M. Stekloobrazovanie i lyuminescentnye svoystva stekol v sistemax $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ [Glass Formation and Luminescence Properties of Glasses in the $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ Systems]. *Neorganicheskie materialy* [Inorg. Mater.], 2015, Vol. 51, No. 12, pp. 1279–1284. (In Russ.).
4. Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Yurkov G. Y., Sorokin N. I. Sintez nanokompозитов na osnove $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) stekol [Synthesis of nanocomposites based on $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) glasses]. *Neorganicheskie materialy* [Inorg. Mater.], 2010, Vol. 46, No. 4, pp. 434–438. (In Russ.).
5. Zamoryanskaya M. V., Konnikov S. G., Zamoryanskii A. N. A versatile electron probe microanalyzer for localized luminescence investigations. Instrum. Exp. Tech., 2004, Vol. 47, No. 4, pp. 477.
6. Sevost'yanova T. S., Zhukova E. V., Saifutjarov R. R., Khomyakov A. V., Petrova O. B. O predel'noi rastvorimosti oksida alyuminiya v steklofaze $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ [On the ultimate solubility of aluminum oxide in the glass phase $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$] *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2017, Vol. XXXI, No. 6, pp. 105–107. (In Russ.).
7. Ou Y., Baccaro S., Zhang Y., Yang Y., Chen G. Effect of gamma-ray irradiation on the optical properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses. J. Am. Ceram. Soc., 2010, Vol. 93, No. 2, pp. 338–341.

Информация об авторах

В. А. Кравец — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

М. А. Скородумова — лаборант;

В. С. Фалин — лаборант.

Information about the authors

V. A. Kravets — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

M. A. Skorodumova — Laboratory Assistant;

V. S. Falin — Laboratory Assistant.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026; одобрена после рецензирования 06.06.2026; принята к публикации 06.06.2026.
The article was submitted 10.03.2026; approved after reviewing 06.06.2026; accepted for publication 06.06.2026.

Научная статья
УДК 544.723.213;546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.003

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ОБОГАТИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

**Лидия Георгиевна Герасимова¹, Галина Викторовна Митрофанова²,
Екатерина Сергеевна Щукина³, Валентина Викторовна Марчевская⁴**

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

^{2,4}Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

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

²g.mitrofanova@ksc.ru

³e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

⁴v.marchevskaya@ksc.ru

Аннотация

Проведены лабораторные исследования по переработке титанового концентрата поликомпонентного состава, включающего минералы сфена, перовскита и ильменита, выделенного в Горном институте из руды Жидойского массива. Показано, что в процессе сернокислотного разложения концентрата происходит конверсия титана (IV) с образованием хорошо растворимой в воде фазы $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющейся прекурсором для получения диоксида титана в виде двух модификаций — анатаза или рутила. Процесс переработки титанового концентрата в практически безотходном варианте с использованием кислотных стоков в обороте, а твердый остаток утилизируется с получением строительных материалов. Полученный диоксид титана можно использовать в качестве пигментного продукта или посредством хлорирования получать из него прекурсор для металлического титана.

Ключевые слова:

титановый концентрат, титанит, перовскит, сернокислотное разложение, термический гидролиз, фазовый состав, диоксид титана

Благодарности

Статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2025-0056 и государственного задания Горного института Кольского научного центра РАН № FMEZ-2025-0048.

Финансирование

Государственное задание по темам НИР № FMEZ-2025-0056 и FMEZ-2025-0048.

Для цитирования:

Исследования по переработке титанового концентрата, выделенного обогатительными методами / Л. Г. Герасимова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 18–24. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.003

Original article

RESEARCH ON PROCESSING TITANIUM CONCENTRATE SEPARATED BY CONCENTRATION METHODS

Lidia G. Gerasimova¹, Galina V. Mitrofanova², Ekaterina S. Shchukina³, Valentina V. Marchevskaya⁴

^{1,3}Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» Science Centre of Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS), Apatity, Russia

^{2,4}Mining Institute of the KSC RAS, Apatity, Russia

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

²g.mitrofanova@ksc.ru

³e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

⁴v.marchevskaya@ksc.ru

Abstract

Laboratory studies were conducted on the processing of titanium concentrate, a multi-component composition including the minerals sphene, perovskite and ilmenite, isolated at the Mining Institute from the ore of the Zhidoy massif. It has been shown that during the process of sulfuric acid decomposition of the concentrate, titanium (IV)

is converted to form a highly water-soluble $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ phase, which is a precursor for obtaining titanium dioxide in the form of two modifications — anatase or rutile. The titanium concentrate processing process is virtually waste-free, using acid waste in circulation, and the solid residue is recycled to produce building materials. The resulting titanium dioxide can be used as a pigment product or, through chlorination, to obtain a precursor for metallic titanium.

Keywords:

titanium concentrate, titanite, perovskite, sulfuric acid decomposition, thermal hydrolysis, phase composition, titanium dioxide

Acknowledgments

This article was supported by the federal budget under the state assignment of Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No. FMEZ-2025-0056, and the state assignment of Mining Institute — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences» No. FMEZ-2025-0048.

Funding

State assignment for research work No. FMEZ-2025-0056 and FMEZ-2025-0048.

For citation:

Research on processing titanium concentrate separated by concentration methods / L. G. Gerasimova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 18–24. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.003

Введение

Сырьевое обеспечение высокотехнологических отраслей экономики РФ должно основываться не только на интенсивном (комплексном) использовании традиционных видов сырья, а также на поиске альтернативных сырьевых источников, которые позволят сохранить сырьевую независимость страны на долгие годы. С этой точки зрения имеются предпосылки использования нетрадиционных видов сырья, которое недооценено как перспективное с точки зрения получения не только известной продукции, но и широкого ассортимента новых материалов функционального назначения [1–4].

Апатит-перовскит-титаномагнетитовые руды Большезадойского участка Жидойского массива относятся к нетрадиционным видам сырья, в которых помимо нерудных минералов, в частности апатита — источника фосфора, сосредоточены рудные минералы, содержащие железо и титан. На сегодняшний день продукты, получаемые из этих минералов, востребованы не только в нашей стране, но и на мировом рынке. К ним относятся минеральные фосфорные удобрения, без использования которых немыслимо эффективное агрохозяйство, металлический титан — основа современного машиностроения, авиационно-космической промышленности, атомной энергетики, а также целого ряда современных отраслей, применяющих функциональные титаносодержащие материалы. Практическая важность указанных материалов для России требует создания собственной технологической базы для получения импортозамещающей продукции [5].

Цель работы, результаты которой приведены в данной статье, заключалась в проведении исследований по гидрометаллургической переработке титанового концентрата (ТК), выделенного из руды Большезадойского участка, с получением титансодержащей продукции и с утилизацией образующихся при этом твердых отходов.

Объекты исследования и методики

Объектом исследования служил титановый концентрат, полученный на опытно-промышленной установке Горного института КНЦ РАН из представленной заказчиком партии руды упомянутого выше месторождения. Исследовано несколько опытных образцов титанового концентрата. Перечень минералов в пробах примерно был одинаковым, а содержание их изменялось в некоторых пределах.

Судя по данным табл. 1, общее количество титаносодержащих минералов (титанит (сфен), перовскит, ильменит и титаномагнетит) в ТК, составляет 67,5 %. Основные примеси — минералы пироксена и амфиболы — 21,3 %.

Фазовый состав образца титанового концентрата (усредненный вариант) установлен по данным рентгенофазового анализа (рис. 1).

Химический состав титанового концентрата (по основным компонентам) приведен в табл. 2.

Таблица 1

Минеральный состав титанового концентрата
Mineral composition of titanium concentrate

Минерал	Содержание, мас. %	Минерал	Содержание, мас. %
Перовскит	46,13	Хлориты	1,28
Титанит	16,69	Глинистые минералы	1,24
Ильменит	2,19	Серпентин	0,3
Рутил	1,64	Клиногумит	0,58
Титаномагнетит	1,08	Нефелин	1,07
Гематит	0,22	Фторapatит	0,59
Пироксены	14,26	Редкие и РЗЭ	1,27
Амфиболы	6,99	Сульфиды	1,18
Слюды	2,77	Всего	100

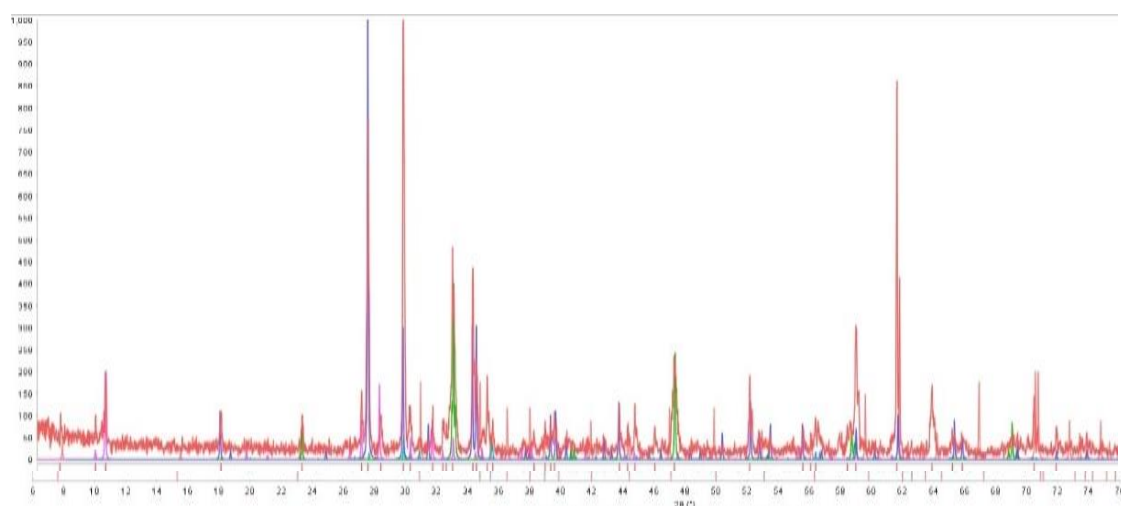


Рис. 1. Дифрактограмма ТК. Фазовый состав: сфен — 46 %; перовскит + ильменит — 19 %; остальное — силикатные минералы с Mg, Al, Ca (минералы пироксена и амфиболы)
Fig. 1. Diffractogram of TC. Phase composition: sphene — 46 %; perovskite + ilmenite — 19 %; the rest — silicate minerals with Mg, Al, Ca (pyroxene and amphiboles minerals)

Таблица 2

Химический состав титановых концентратов
Chemical composition of titanium concentrates

Компонент	Содержание, мас. %			Компонент	Содержание, мас. %		
	ТК-1	ТК-2	ТК-3		ТК-1	ТК-2	ТК-3
MgO	4,62	4,67	4,52	TiO ₂	32,19	25,30	30,26
Al ₂ O ₃	3,15	3,39	3,54	MnO	0,23	0,20	0,21
SiO ₂	26,35	30,17	25,59	Fe ₂ O ₃	8,43	13,28	12,52
P ₂ O ₅	0,29	0,39	0,23	Nb ₂ O ₅	0,24	0,23	0,24
S	0,05	0,08	0,04	CeO	0,32	0,21	0,31
CaO	23,73	21,92	22,08				

Основываясь на многочисленных разработках [6, 7], включающих прежде всего операцию кислотного разложения титановых концентратов с разделением компонентов в виде жидкой и твердой фаз, для данных исследований авторы выбрали сернокислотный способ. Методика экспериментов состоит в следующем. Навеска измельченного концентрата (размер частиц менее 70 мкм) загружается в серную кислоту с концентрацией H_2SO_4 1000–1100 г/л. Отношение в полученной пульпе $T:V_{\text{ж}} = 1:3,5$. Процесс разложения протекает в реакторе с мешалкой, обратным холодильником (для возврата парогазовой фазы в зону реакции) при температуре 150 °С в течение 5 ч. Титан осаждается вместе с сульфатом кальция и кремнеземом в виде сульфата титана TiOSO_4 . Далее суспензия охлаждается и фильтруется под вакуумом (фильтрат 1). Осадок на фильтре промывается 5 % H_2SO_4 (фильтрат 2). Кислые фильтраты могут использоваться в обороте на операции разложения ТК. Промытый осадок подвергается водному выщелачиванию с переводом титана в жидкую фазу (продукционный титановый раствор). Время выщелачивания 3,5 ч, температура 65–70 °С. Остаток после выщелачивания, состоящий из сульфата кальция, кремнезема и неразложившихся минералов, утилизировали с получением наполнителя строительных материалов.

Методика термического гидролиза продукционного раствора. Процесс проводили при температуре кипения смеси — 105 °С в течение 5 ч. После 3 ч кипения в реакционную массу добавляли 25 % воды (от первоначального объема раствора). По окончании процесса суспензию охлаждали и фильтровали под вакуумом. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и прокаливали в муфельной печи при 880 °С в течение 3 ч. Прокаленный осадок измельчали на лабораторной мельнице с агатовой ступкой. Тип мельницы — КМ-1, продолжительность измельчения — 2 ч.

Фазовый состав твердых образцов определяли с использованием порошкового дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония; Си-анод, графитовый монохроматор) с шагом 0,06° и экспозицией 600 (запись *r.1.raw) и 1800 мсек (запись *r.2.raw).

Химический состав рентгенофлуоресцентным анализом образцов проводили с помощью прибора Спектроскан МАКС-GVM. Состав жидких фаз устанавливали химическим анализом.

Обсуждение результатов

Основные результаты, полученные в процессе проведения технологических операций разложения титанового концентрата и термического гидролиза продукционного раствора, приведены в табл. 3, фазовый состав, полученного в процессе гидролиза продукта, — на рис. 2.

Таблица 3

Состав жидких фаз, образующихся при проведении операций, и степень извлечения титана (по TiO_2)
The composition of liquid phases formed during operations and the degree of titanium extraction
(according to TiO_2)

ТК	Разложение ТК серной кислотой				α_1^* , %	Продукционный раствор (на гидролиз)				α_2^{**} , %
	Фильтрат 1		Фильтрат 2 (от промывки)			Фильтрат 1		Фильтрат 2 (от промывки)		
	H ₂ SO ₄	TiO ₂	H ₂ SO ₄	TiO ₂		H ₂ SO ₄	TiO ₂	H ₂ SO ₄	TiO ₂	
ТК-1	950 г/л	2,4	556	1,8	90,0	440	209	254	99	93,0
ТК-2	Фильтрат 1 + Фильтрат 2 H ₂ SO ₄ – 1012 TiO ₂ – 2,8				92,7	Фильтрат 1 + Фильтрат 2 H ₂ SO ₄ – 315 TiO ₂ – 80				94,4
ТК-3	Фильтрат 1 + Фильтрат 2 H ₂ SO ₄ – 951 TiO ₂ – 2,0				92,0	Фильтрат 1 + Фильтрат 2 H ₂ SO ₄ – 340 TiO ₂ – 101				95,0

* Степень разложения ТК.

** Степень извлечения TiO_2 из продукционного раствора при термическом гидролизе.

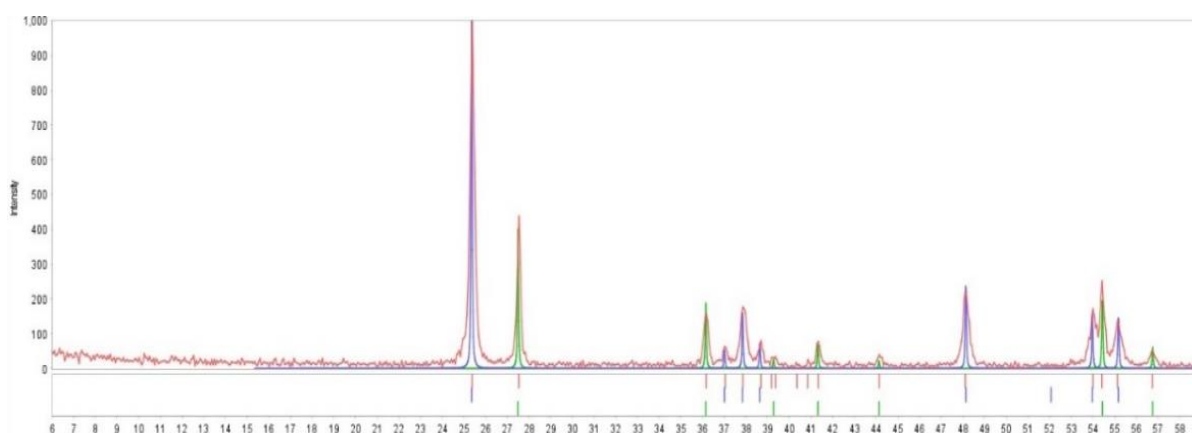


Рис. 2. Дифрактограмма прокаленного осадка: 60 % — анатаз, 35 % — рутил, минеральные примеси — до 5 %. Состав прокаленного осадка (диоксид титана) приведен в табл. 4
Fig. 2. Diffractogram of calcined sediment: 60 % — anatase, 35 % — rutile, mineral impurities — up to 5 %. The composition of the calcined precipitate (titanium dioxide) is given in Table 4

Таблица 4

Химический состав диоксида титана, мас. %
Chemical composition of titanium dioxide, wt. %

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	CeO ₂
Содержание	97,06	0,35	0,19	0,4	0,19	0,44	0,6	0,7	0,1

Полученный при реализации технологии продукт представляет собой смесь, состоящую из двух структурных модификаций диоксида титана — анатаза и рутила. Содержание в продукте TiO₂ достаточно высокое. Примеси, присутствующие в нем, не являются хромофорами, и поэтому цвет образца — белый. Отсутствие влияние на цветность железа можно объяснить тем, что оно связано с фосфором в виде фосфата. Свойства диоксида титана можно варьировать путем использования приемов легирования или поверхностного модифицирования.

Реализуется процесс переработки титанового концентрата в практически безотходном варианте с использованием кислотных стоков в обороте, а твердый остаток утилизируется с получением строительных материалов. Образцы цементного камня с добавкой 1, 2 и 5 % твердого остатка показывают наибольший прирост прочности при сжатии по сравнению с образцами без добавки при всех условиях твердения.

Предложена принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки титанового концентрата (рис. 3).

Таким образом, в результате проведения лабораторных исследований по переработке титанового концентрата, содержащего титановые минералы сфена и перовскита, выделенного в опытном цехе Горного института из «Большезадойской» руды, была разработана методика, основанная на сернокислотном разложении титанового концентрата. Определены условия, в которых происходит конверсия титана с образованием хорошо растворимой в воде фазы TiOSO₄·H₂O. Это позволяет извлечь титан из концентрата путем выщелачивания сернокислотного спека с получением сульфатного титанового раствора, из которого методом термического гидролиза выделяли гидратированный диоксид титана — TiO₂·H₂O. При его прокаливании удаляется вода и формируется кристаллическая фаза. В зависимости от условий термического гидролиза диоксид титана приобретает структуру рутила или анатаза, его можно использовать для хлорирования, получения металлического титана и широкого ассортимента новых материалов функционального назначения, а также в качестве пигментного продукта.

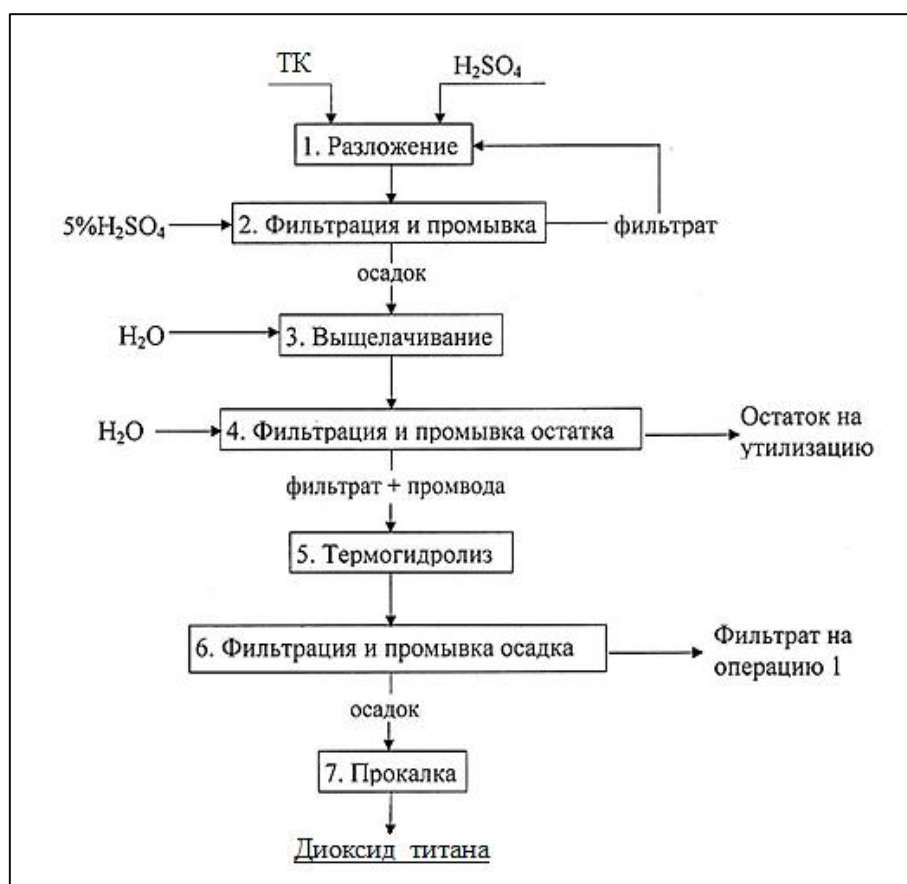


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки титанового концентрата
Fig. 3. Basic technological scheme of sulfuric acid processing of titanium concentrate

Список источников

1. Сборник докладов Третьей научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ВИМС, 2024. 198 с.
2. Об обеспечении промышленности России титановым сырьем / Г. А. Машковец [и др.] // Минеральные ресурсы России. 2016. №5. С. 9–15.
3. Комплексная переработка труднообогатимых руд титаносодержащих руд / А. Д. Кустов [и др.] // Журнал прикладной химии. Вып. 8. 2017. Т. 90. С. 974–979.
4. Тигунов Л. П., Быковский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. М.: ВИМС, 2005. № 17. 104 с.
5. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции / Л. Г. Герасимова [и др.] // Арктика экология и экономика. 2024. Т. 14, № 2. С. 217–225. DOI:10.25283/2223-4594-2024-2-2217-225
6. Горощенко Л. Г. Химия титана. Киев: Наукова Думка, 1972. Ч. II. 287 с.
7. Motov D. L. Physical Chemistry and Sulfate Technology of Titanium-Rare Metal Raw Materials. Apatity: Kola Science Center Press, 2002. Pt. 2. 163 p.

References

1. *Sbornik dokladov Tret'ej nauchno-prakticheskoy konferencii "Mineral'no-syrevaya baza metallov vysokix tehnologij. Osvoenie, vosproizvodstvo, ispolzovanie"* [Collection of papers from the Third Scientific and Practical Conference "Mineral Resource Base of High-Tech Metals]. Moscow, VIMS, 2024, 198 p.
2. Mashkovets G. A., Bykhovsky L. Z., Remizova L. I., Chebotareva O. S. Ob obespechenii promyshlennosti Rossii titanovym syr'em [On providing the Russian industry with titanium raw materials]. *Mineral'nyye resursy Rossii* [Mineral Resources of Russia], 2016, No. 5, pp. 9–15. (In Russ.).

3. Kustov A. D., Kenova T. A., Zakirov R. A., Parfenov O. G. Kompleksnaya pererabotka trudnoobogatimyykh rud titansoderzhashchikh rud [Complex processing of hard-to-enrich ores of titanium-containing ores]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [J. Appl. Chem.], 2017, Vol. 90, Is. 8, pp. 974–979. (In Russ.).
4. Tiginov L. P., Bykovsky L. Z., Zubkov L. B. Titanovyye rudy Rossii: sostoyaniye i perspektivy osvoyeniya [Titanium ores of Russia: state and prospects of development]. *Mineral'noye syr'ye. Seriya geologo-ekonomicheskaya* [Mineral raw materials. Geological and Economic Series], 2025, No. 17, pp. 104. (In Russ.).
5. Gerasimova L. G., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S. Titano-redkometall'nyye kontsentraty iz syr'ya Kol'skogo regiona i vozmozhnost' ikh sovmestnoy pererabotki s polucheniyem defitsitnoy produktsii [Titanium-rare metal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their joint processing to obtain scarce products]. *Arktika ekologiya i ekonomika* [Arctic Ecology and Economics], 2024, Vol. 14, No. 2, pp. 217–225. (In Russ.).
6. Goroshchenko L. G. *Khimiya titana* [Chemistry of titanium]. Kyiv, Naukova Dumka, 1972, Part II, 287 p.
7. Motov D. L. Physical Chemistry and Sulfate Technology of Titanium-Rare Metal Raw Materials. Apatity, Kola Science Center Press, 2002, Part 2, 163 p.

Информация об авторах

Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

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

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

В. В. Марчевская — ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

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

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher;

V. V. Marchevskaya — Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.03.2026; одобрена после рецензирования 04.06.2026; принята к публикации 04.06.2026.

The article was submitted 27.03.2026; approved after reviewing 04.06.2026; accepted for publication 04.06.2026.

Научная статья
УДК 665.938.4+544.723.212+662.613.136
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.004

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТЫХ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ Nd³⁺

Екатерина Анатольевна Кутихина¹, Анна Николаевна Попова², Елена Валентиновна Мазурова³, Ольга Михайловна Шаронова⁴, Татьяна Александровна Верещагина⁵

^{1,3-5}Институт химии и химической технологии ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

^{2,5}Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¹kutikhina@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8730-129X>

²gor4gg@yandex.ru

³len.mazurowa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4449-9646>

⁴shar@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5613-3203>

⁵vereschagina.ta@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-8902>

Аннотация

Работа посвящена разработке метода приготовления гранулированных сорбционных материалов на основе микропористых цеолитоподобных цирконосиликатов с использованием в качестве связующего компонента высококальциевой летучей золы, получаемой при сгорании канско-ачинских бурых углей. Проведены исследования по выбору оптимального соотношения компонентов и условий отверждения сорбентов «микропористый цирконосиликат — зола — вода», позволяющих получать гранулированные сорбенты достаточной механической прочности. В качестве сорбционно-активного компонента для синтеза сорбентов использовались два вида цеолитоподобных цирконосиликатов различной структуры: гейдоннеит Na₂ZrSi₃O₉·2H₂O и костылевит K₄Zr₂Si₆O₁₈·2H₂O. Сорбенты содержали 20 и 30 мас. % летучей золы. Свойства полученных продуктов исследовали посредством рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ-ЭДС) и методом низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Nd³⁺.

Ключевые слова:

высококальциевая летучая зола, связующее, цирконосиликаты, сорбенты, радиоактивные отходы, неодим

Благодарности

Исследование проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН для проведения РЭМ-ЭДС и РФА, а также Сибирского федерального университета для проведения РФА. Авторы благодарны Г. Н. Бондаренко за проведение и интерпретацию результатов РФА, Л. А. Соловьеву за количественное определение фазового состава летучей золы, И. П. Иванову за измерение пористости и удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, С. С. Добросмыслову за испытания образцов на прочность.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН «Экспериментальные и теоретические основы получения новых функциональных и композитных материалов с прогнозируемыми свойствами на основе многокомпонентных систем и микросфер энергетических зол», проект № FWES-2026-0011.

Для цитирования:

Гранулированные сорбенты на основе микропористых цирконосиликатов и их сорбционные свойства в отношении Nd³⁺ / Е. А. Кутихина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 25–38. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.004

Original article

PRODUCTION OF GRANULATED SORBENTS BASED ON MICROPOROUS ZIRCONOSILICATES AND STUDY OF THEIR SORPTION PROPERTIES WITH Nd³⁺

Ekaterina A. Kutikhina¹, Anna N. Popova², Elena V. Mazurova³, Olga M. Sharonova⁴, Tatiana A. Vereshchagina⁵

^{1,3-5}Institute of Chemistry and Chemical Technology, FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS", Krasnoyarsk, Russia

^{2,5}Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

¹kutikhina@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8730-129X>

²gor4gg@yandex.ru

³len.mazurowa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4449-9646>

⁴shar@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5613-3203>

⁵vereschagina.ta@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-8902>

Abstract

This work is devoted to the development of a method for the preparation of granular sorption materials based on microporous zeolite-like zirconsilicates, using high-calcium fly ash obtained from the combustion of Kansk-Achinsk brown coals as a binding component. Research was conducted to select the optimal ratio of components and the conditions for the curing of "microporous zirconsilicate-ash-water" sorbents, which allow for the production of granular sorbents with sufficient mechanical strength. Two types of zeolite-like zirconium silicates of different structures were used as a sorption-active component for the synthesis of sorbents: gaidonnayite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and kostylevite $\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The sorbents contained 20 and 30 wt. % of fly ash. The properties of the obtained products were studied using X-ray phase analysis (PXRD), scanning electron microscopy (SEM-EDX), and low-temperature nitrogen adsorption, and their sorption properties for Nd^{3+} were investigated.

Keywords:

high-calcium fly ash, binder, zirconsilicates, sorbents, radioactive waste, neodymium

Acknowledgments

The study was conducted using equipment from the Shared Research Facility of Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences" for SEM-EDS and XRD analysis, as well as from the Siberian Federal University for XRD analysis. The authors are grateful to G. N. Bondarenko for conducting and interpreting the XRD analysis results, L. A. Solovyov for quantitative determination of the phase composition of the fly ash, I. P. Ivanov for measuring porosity and specific surface area using low-temperature nitrogen adsorption, and S. S. Dobrosmyslov for strength testing of the samples.

Funding

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS) "Experimental and theoretical foundations for obtaining new functional and composite materials with predictable properties based on multicomponent systems and microspheres of energy ashes", project No. FWES-2026-0011.

For citation:

Production of granulated sorbents based on microporous zirconsilicates and study of their sorption properties with Nd^{3+} / E. A. Kutikhina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 25–38. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.004

Введение

Сорбция является одним из универсальных методов очистки водных сред различных составов от загрязняющих веществ. Технологии, основанные на этом явлении, успешно применяются для очистки вод от радионуклидов, что позволяет достичь допустимого уровня остаточной радиоактивности. Благодаря своей высокой эффективности в удалении радионуклидов, возможности селективного извлечения и простоте реализации сорбционные процессы представляют собой одно из наиболее перспективных решений в области очистки жидких РАО [1].

В настоящее время значительно возросла потребность в отечественных конкурентоспособных недорогостоящих неорганических сорбентах, способных эффективно очищать различные жидкие особо опасные отходы от тяжелых и радиоактивных металлов. При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, радиационную), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов.

Актуальность разработки синтетических аналогов природных микропористых цирконосиликатов, обладающих ионообменными свойствами, обусловлена высокой эффективностью сорбционных технологий на основе этих соединений, позволяющих решить проблемы очистки особо опасных отходов радиохимических предприятий [2].

В качестве сорбентов интерес вызывают каркасные цеолитоподобные соединения на основе $\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, являющиеся структурными аналогами природных минералов костылевита и гейдоннеита (рис. 1) [3]. Цирконосиликаты, обладая развитой структурой каналов и полостями, заполненными подвижными ионами и молекулами воды, способны инкапсулировать катионы металлов, размеры которых определяются структурными характеристиками сорбентов.

В настоящее время детально изучены сорбционные характеристики многих синтетических аналогов природных цирконосиликатов в отношении катионов щелочных и тяжелых металлов, однако данные по сорбционным характеристикам в отношении ионов редкоземельных элементов довольно ограничены [4].

Гранулирование является ключевым этапом в производстве многих сорбентов. В ходе этого процесса материалы приобретают физико-химические и гидравлические свойства, которые необходимы для выполнения их основных функций. Выбор связующего зависит от характеристик материала, требуемых свойств конечного продукта и конкретного применения гранулированного сорбента. Суть операции гранулирования порошкообразных материалов состоит в уплотнении с образованием устойчивых агломератов. Для повышения прочности в состав гранул вводят органические либо неорганические связующие, которые так же могут участвовать в процессе сорбции [5]. Важно отметить, что неправильно подобранное связующее может значительно снизить сорбционные свойства, затрудняя доступ к частицам сорбента.

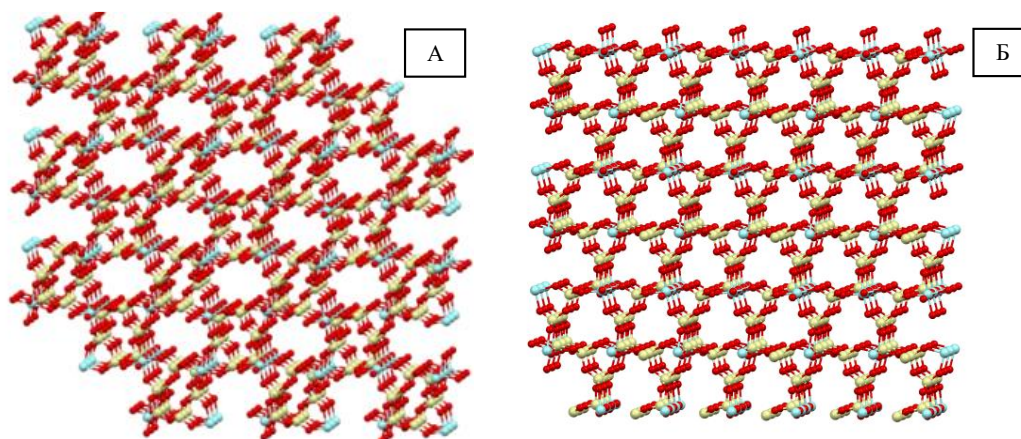


Рис. 1. Гетерополиэдрический каркас фазы костылевита ($K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$) (KOS) (А) и фазы гейдоннеита ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$) (GAI) (Б)

Fig. 1. Heteropolyhedral framework of the kostylevite phase ($K_4Zr_2Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$) (KOS) (A) and the gaidonnayite phase ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$) (GAI) (B)

В процессе сжигания угля на предприятиях тепловой энергетики ежегодно образуется около 750 млн т летучих зол [6]. В частности, в Красноярском крае, на территории которого расположен один из крупнейших в мире Канско-Ачинский угольный бассейн, летучая зола (ЛЗ) находится среди приоритетных загрязняющих примесей региона [7]. Сокращение объемов зольных отходов становится возможным за счет вовлечения ее в переработку для получения материалов с улучшенными свойствами, в том числе в качестве связующего в производстве современных композиционных цементосодержащих материалов [8]. Применение ЛЗ в качестве связующего компонента при производстве инженерной формы сорбентов не изучено, что представляет несомненный интерес.

Целью данной работы является получение гранулированных цеолитоподобных сорбентов с использованием техногенного связующего на основе летучей золы от сжигания угля, а также изучение сорбционных свойств синтезированных сорбентов по отношению к редкоземельным металлам на примере неодима (III) как имитатора радиоактивных актиноидов (Am^{3+} , Cm^{3+}).

Экспериментальная часть

Материалы. Для синтеза цирконосиликатов использовали: натрий гидроокись, ч.д.а., калий гидроокись, ч.д.а., цирконий (IV) хлорокись 8-водный, ч., натрий кремнекислый мета, 9-водный, ч.д.а. Для сорбционных экспериментов использовали неодим азотнокислый 6-водный, х.ч. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

В качестве связующего использовали летучую золу, полученную при пылевидном сжигании бурого угля марки Б2 Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского угольного бассейна с низким содержанием золы (11 %). Уголь сжигали на Красноярской ТЭЦ-2 при температуре 1400–1500 °С в топках котла БКЗ-420 с жидким шлакоудалением. Пробы летучей золы отбирали из 4-го поля

электрофилтра типа УГ-2-4-74-04 с коэффициентом золоулавливания частиц $\geq 98\%$. Данная летучая зола по химическому составу относится к железокальций-алюмосиликатным золам типа FCS по [9], классу С по ASTM C618-25а и основной золе по ГОСТ 25818-2017.

Синтез цирконосиликатов. Синтез проводили путем гидротермальной обработки реакционной смеси $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-ZrOCl}_2\text{-NaOH(KOH)-H}_2\text{O}$ в автоклаве (Beluga, Premex AG, Switzerland) при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24–120 ч при постоянном перемешивании согласно методике [4].

Методика экспериментов по сорбции. Сорбцию катионов проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором $\text{Nd(NO}_3)_3$ заданной концентрации в интервале от 0,0008 до 3,42 ммоль/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов неодима методом фотометрии (КФК-3, Россия).

Равновесную сорбционную емкость (A_p , ммоль/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах согласно уравнению [10]

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

где C_0 — исходная концентрация Nd^{3+} в растворе, ммоль/л; C_p — равновесная концентрация Nd^{3+} в растворе, ммоль/л; V — объем исходного раствора, л; m — масса навески сорбента, г.

На основании данных (1) рассчитывали коэффициент распределения (K_D , мл/г) для линейной части изотермы при C_p менее 0,0008 ммоль/л и эффективность сорбции (R , %) соответственно:

$$K_D = \frac{(C_0 - C_p) V}{C_p m}, \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_p)}{C_p} 100 \%. \quad (3)$$

Максимальная сорбционная емкость (A_{max} , ммоль/л) цирконосиликатов и гранулированных сорбентов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации Nd^{3+} в растворе 3,42 ммоль/л и времени сорбции 24 ч.

Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; значение относительного стандартного отклонения находится в пределах 6,0 %.

Методы исследования. Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) (TM-4000, Hitachi, Japan), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430N и программным обеспечением QUANTAX 75.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковых рентгеновских дифрактометрах (ДРОН-3, НПП «Буревестник», Россия и X'Pert PRO, PANalytical, Netherlands). Количественный фазовый состав определяли путем обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [11] и метода минимизации производной разности [12], позволяющего проводить полнопрофильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона. При обработке рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004 [13], программное обеспечение Phasax 2.0.

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе пористости и удельной поверхности (ASAP-2020, Micromeritics, USA) методом низкотемпературной адсорбции азота (чистота 99,999 %; марка 5,0) при 77 К в интервале $P/P_0 = 0,01\text{--}0,99$. Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) [10] с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор,

регламентируемым международным стандартом [14]. Анализ микропористости, а именно определение объема и удельной поверхности микропор, выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Harkins — Jura [15, 16] для расчета толщины статического слоя адсорбата.

Химический состав исходной фракций летучей золы, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, а также потери при прокаливании (п.п.п.), определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019, устанавливающему методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Испытания образцов на прочность выполнены с помощью настольной двухколонной испытательной машины Instron 3360 (Instron, USA) со скоростью движения траверса 5 мм/мин.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены РЭМ-снимки высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ). Размеры частиц золы варьируются следующим образом: 90 % — менее 10 мкм, 50 % — менее 4 мкм.

В химическом составе преобладает оксид кальция CaO — 40 %, при этом содержится достаточно много оксида кремния SiO_2 — 24 % и оксида железа Fe_2O_3 — 14 %.

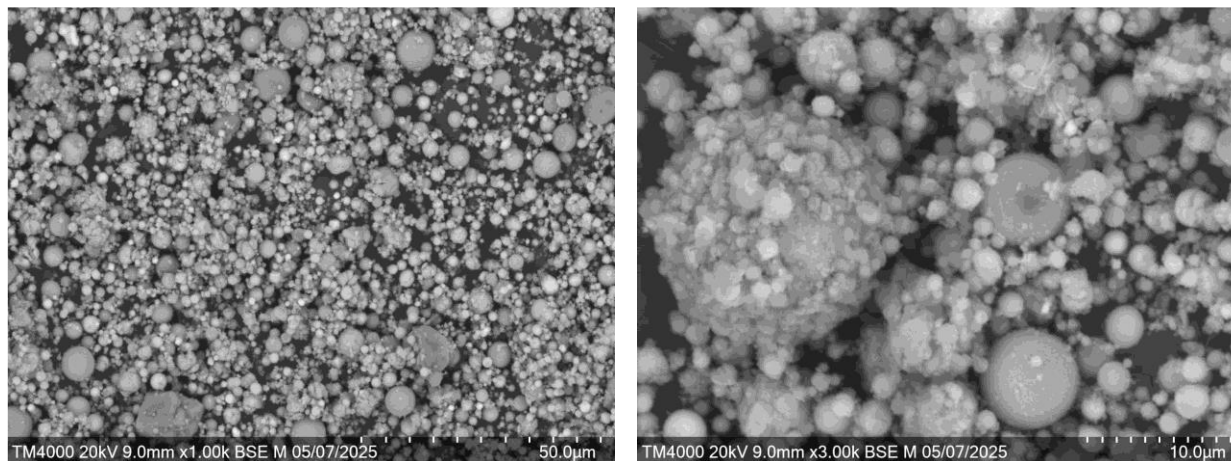


Рис. 2. РЭМ-снимки высококальциевой летучей золы
Fig. 2. SEM images of high-calcium fly ash

Основным компонентом фазового состава является стеклофаза (42 %), алюмоферрит кальция (17 %), и трехкальциевый алюминат (10 %) (табл. 1).

Таблица 1

Химический и фазовый состав (мас. %) ВКЛЗ
Chemical and phase composition (wt. %) of HCFA

Компоненты химического состава										
ВКЛЗ	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	п.п.п.
	39,69	24,60	7,30	14,29	8,24	2,29	0,71	0,20	0,25	1,96
Компоненты фазового состава										
ВКЛЗ	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₂ Fe _x Al _y O ₅	CaO	MgO	α-SiO ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	Феррошпинель	Стеклофаза
	9,9	16,9	4,2	5,7	5,3	4,9	6,5	2,1	2,4	42,1

Полученные характеристики строения, структуры и фазового состава ЛЗ обуславливают перспективность ее использования в качестве связующего при формировании гранулированных сорбентов за счет образования гидросиликатов кальция, повышающих прочность материала [17].

В роли сорбционно-активного компонента были синтезированы микропористые цирконосиликаты. В качестве варьируемого параметра изучали влияние времени синтеза на свойства полученного продукта, это исследование показало следующие результаты: продолжительность синтеза 24 ч в среде NaOH приводит к формированию плохо окристаллизованного продукта (рис. 3А); итогом длившегося в течение 72 ч синтеза стал монофазный цирконосиликат натрия $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$ (ICDD 00-028-1199). При увеличении продолжительности синтеза до 120 ч на дифрактограммах видны более четкие рефлексы, указывающие на повышение степени кристалличности образца. В среде KOH на дифрактограммах для всех времен синтеза наблюдается костылевит различной степени кристалличности (рис. 3Б).

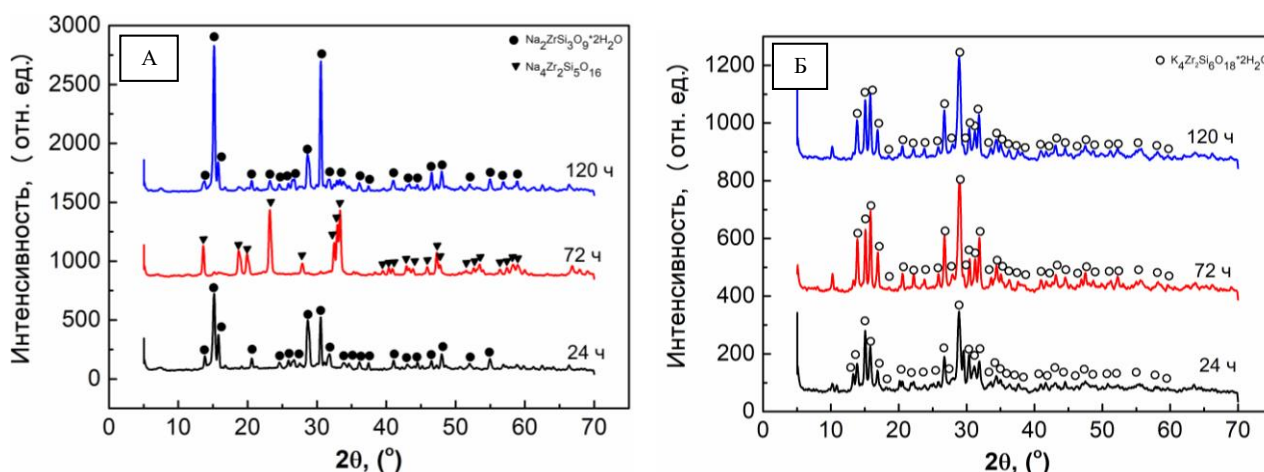


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов синтеза в зависимости от времени синтеза:
для образцов гейдоннеита (А) и костылевита (Б)

Fig. 3. Diffractograms of the synthesis products as a function of synthesis time:
for samples of gaidonnayite (A) and kostylevite (B)

По данным рентгенофазового анализа, продукты, полученные в процессе синтеза, длившегося 120 ч, представляют собой монофазный гейдоннеит, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GAI, орторомб., пр. гр. $P21nb$, ICDD 01-012-8668), с размерами пор 4,8 Å и монофазный костылевит, $\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KOS, моноклин., пр. гр. $P21/a$, ICDD 00-037-0459), с размерами пор 5,5 Å.

По данным РЭМ, образец гейдоннеита (рис. 4, А и Д) представляет собой гранулированный материал размером 2–4 мкм с однородной пластинчатой микроструктурой, а образец костылевита (рис. 4, Б, Г, Е) — смесь гранул округлой формы размером до 12 мкм.

Таблица 2

Условия синтеза и основные текстурные характеристики цирконосиликатных продуктов
Synthesis conditions and basic textural characteristics of zirconosilicate products

Образец	Время синтеза, ч	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Вклад микропор		Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Вклад микропор в общий объем пор, %
			площадь, $\text{м}^2/\text{г}$	объем, $\times 10^{-3}, \text{см}^3/\text{г}$		
GAI	24	12	3	1,2	0,06	2,0
KOS	24	14	0,6	0,1	0,08	0,125
GAI	72	3	1	0,4	0,007	5,7
KOS	72	8	—	0,05	0,015	0,3
GAI	120	1,3	0,3	0,14	0,004	3,5
KOS	120	6,7	0,3	0,05	0,01	0,5

Основные текстурные характеристики полученных цирконосиликатных сорбентов, включая сведения об объеме и удельной поверхности, приведены в табл. 2. Для натриевых циркосиликатов вклад микропор в общий объем пор является достаточно высоким (2–5 %), для калиевых он не превышает 0,125–0,5 %. Удельная поверхность образцов уменьшается в зависимости от увеличения продолжительности синтеза (от 12–14 до 1,3–6,7) (см. табл. 2).

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов, синтезированных при различных температурах, приведены на рис. 5А. Анализ текстурных характеристик цирконосиликатных сорбентов показал, что изотермы низкотемпературной адсорбции азота относятся к IV типу в соответствии с классификацией ИЮПАК [10].

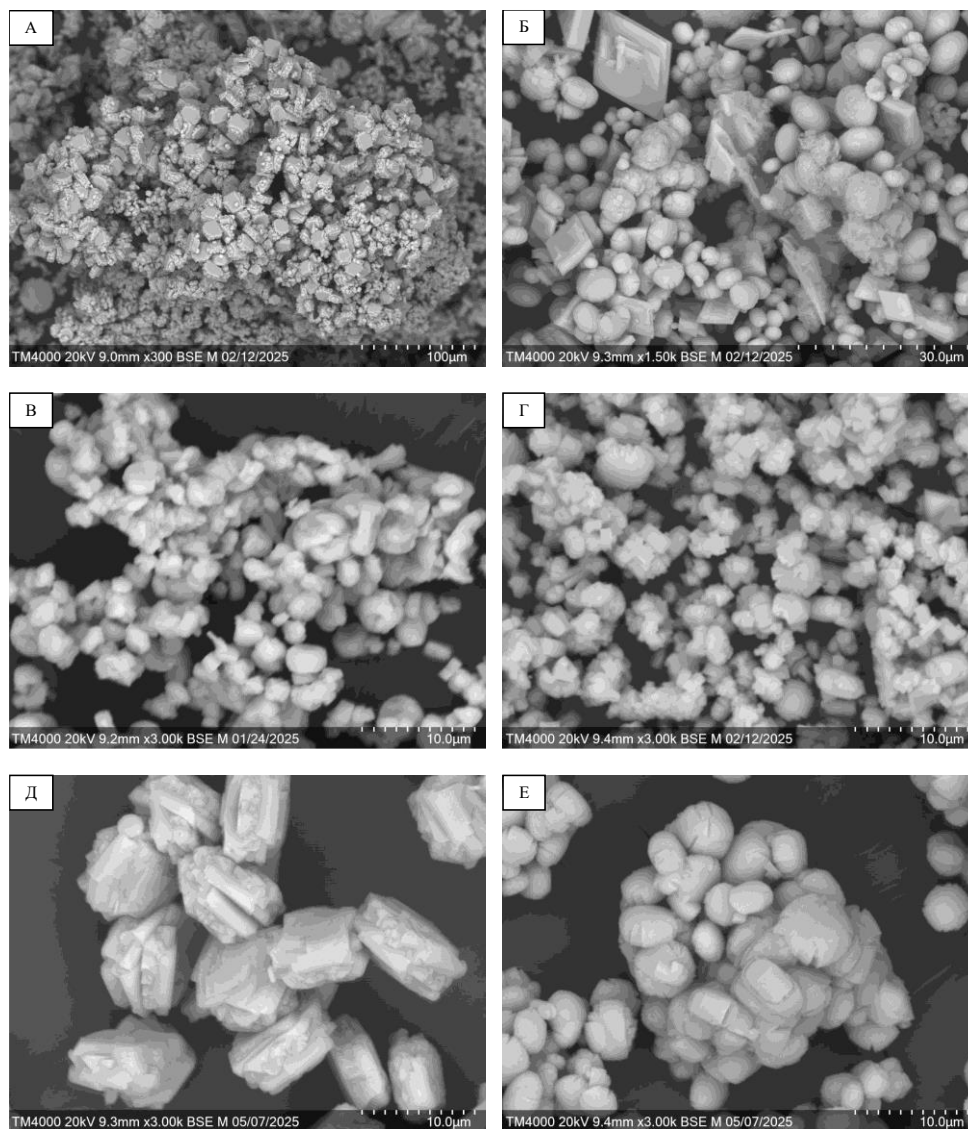


Рис. 4. РЭМ-снимки образцов цирконосиликатов, синтезированных при различной продолжительности синтеза:

A — GAI/24; Б — KOS/24; В — GAI/72; Г — KOS/72; Д — GAI/120; Е — KOS/120

Fig. 4. SEM images of zirconosilicate samples synthesized at different synthesis times:

A — GAI/24; B — KOS/24; C — GAI/72; D — KOS/72; E — GAI/120; F — KOS/120

Как видно из представленных ниже данных (рис. 5А), наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции (наличие петли гистерезиса), что свидетельствует о протекании капиллярной

конденсации и наличии мезопор. Так, петли гистерезисов для изотерм адсорбции/десорбции образцов на основе цирконосиликатов, полученных при продолжительности синтеза 72–120 ч (рис. 5, А и Б), относятся к типу Н3, что свидетельствует о преобладании щелевидных пор с почти плоскопараллельными стенками в исследуемом материале. Для образца KOS/72 гистерезис отсутствует. Для образцов, полученных при 24-часовом синтезе, петли гистерезисов для изотерм адсорбции/десорбции образцов относятся к типу Н1, что свидетельствует об однородно упакованных глобулах, близких по размеру.

Анализ распределения пор по размеру для гейдоннеита и костылевита, рассчитанного по ветвям адсорбции азота (рис. 5, В и Г), показал, что для образцов, полученных при 72- и 120-часовой продолжительности синтеза, распределение не имеет ярко выраженных максимумов и захватывает широкий диапазон размеров пор, включая мезо- и макропоры. Для образцов, полученных при синтезе в течение 24 ч, наблюдается ярко выраженный максимум при ширине пор около 100 нм.

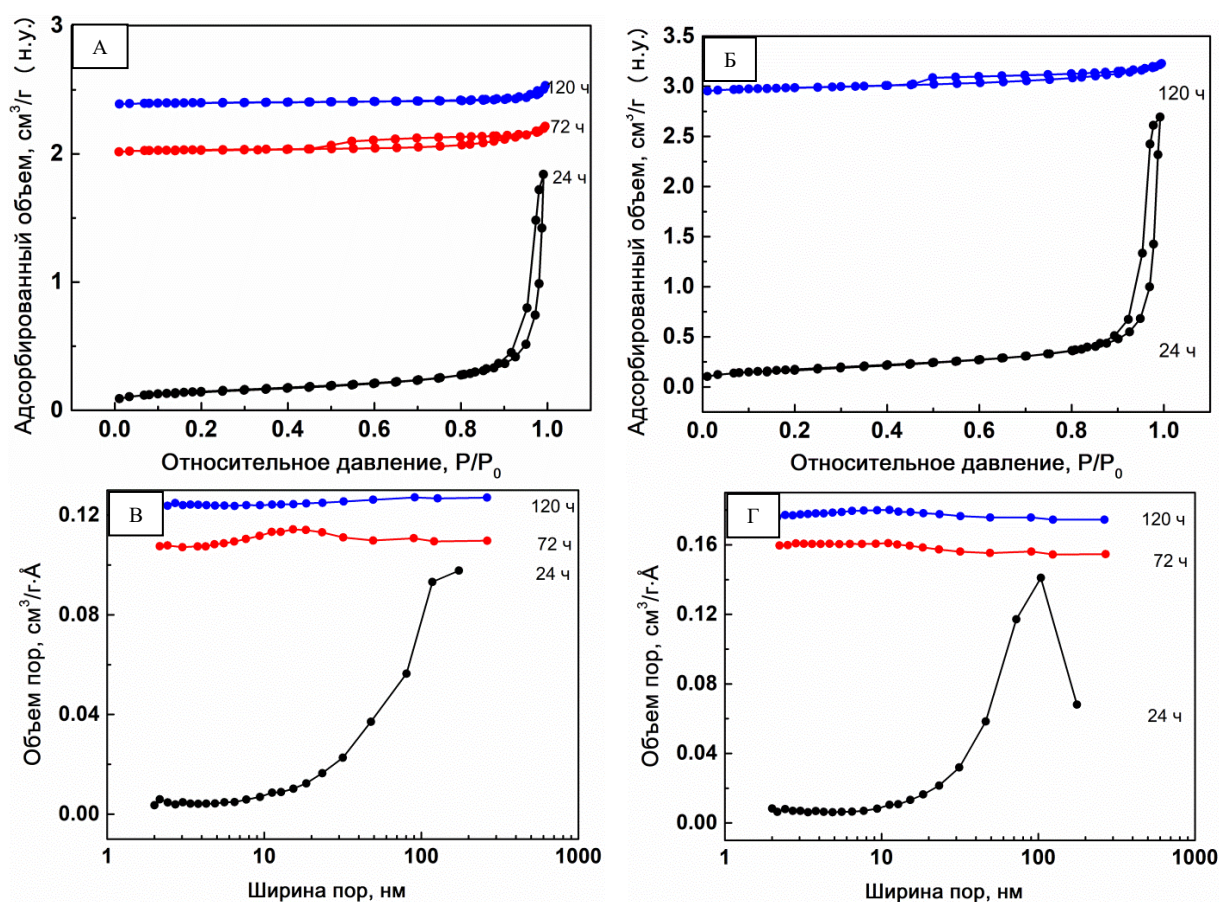


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (А, Б) и распределение пор по ширине, рассчитанное по ветвям адсорбции (В, Г) азота для цирконосиликатных продуктов, в зависимости от времени синтеза для гейдоннеита (А, В) и костылевита (Б, Г)

Fig. 5. Low-temperature nitrogen adsorption isotherms (А, Б) and pore width distribution calculated from nitrogen adsorption branches (C, D) for zirconosilicate products as a function of synthesis time for gaidonnayite (А, C) and kostylevite (B, D)

Для образцов, полученных при максимальном времени синтеза (120 ч), был осуществлен подбор состава и условий отверждения композиции «цирконосиликат — летучая зола — вода» с получением гранулированных сорбентов. В качестве связующего использовали высококальциевую летучую золу. Количество техногенного связующего — 20 и 30 мас. %. Пастообразную смесь компонентов пропускали через гранулятор с диаметром формовочного отверстия — 2 мм с получением цилиндрических гранул,

которые выдерживали в эксикаторе с водой при комнатной температуре 20–25 °С в течение 30 дней. Фотографии гранулированных сорбентов со связующим на основе композиции цирконосиликатов и летучей золы приведены на рис. 6 А.

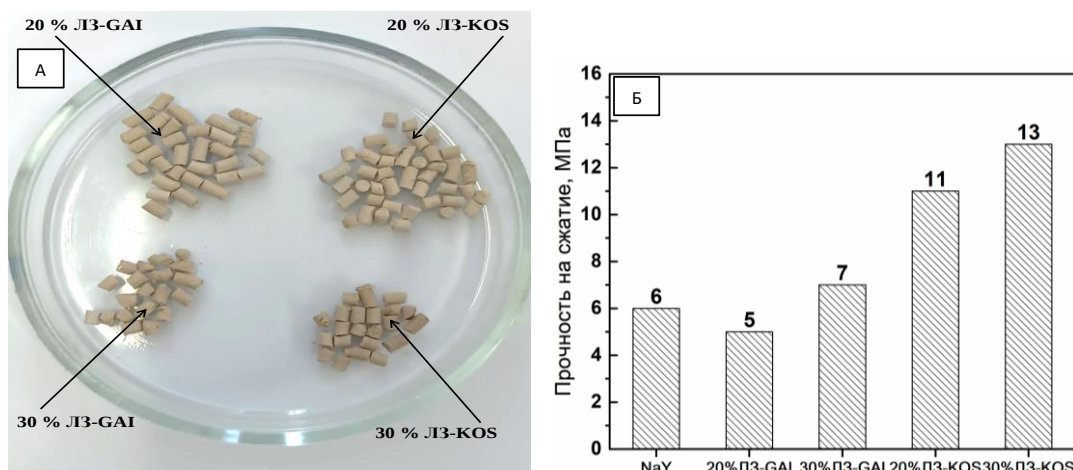


Рис. 6. Фотографии гранулированных сорбентов со связующим на основе композиции цирконосиликатов и летучей золы (А), статическая механическая прочность гранул сорбента (Б)
Fig. 6. Photos of granular sorbents with a binder based on a composition of zirconsilicates and fly ash (A), and the static mechanical strength of the sorbent granules (B)

Таблица 3
Результаты сорбционных измерений
на сорбентах для неодима
Results of sorption measurements
on sorbents for neodymium

Образец	K_D , мл/г	$A_{\max}$, ммоль/г	R , %
GAI/24	$2,2 \cdot 10^5$	0,68	99,60
KOS/24	$2,1 \cdot 10^4$	0,83	96,40
GAI/72	$1,4 \cdot 10^4$	0,82	94,90
KOS/72	$4,4 \cdot 10^4$	0,65	98,20
GAI/120	$5,5 \cdot 10^5$	0,77	99,86
KOS/120	$1,7 \cdot 10^4$	0,84	95,47
20%ЛЗ-GAI/120	$1,9 \cdot 10^4$	0,84	95,00
30%ЛЗ-GAI/120	$1,7 \cdot 10^4$	0,85	94,94
20%ЛЗ-KOS/120	$1,7 \cdot 10^4$	0,84	95,22
30%ЛЗ-KOS/120	$1,9 \cdot 10^4$	0,81	95,41

Статическая механическая прочность гранул составила 5–13 МПа — в зависимости от количества летучей золы (в сопоставлении с данным параметром гранул синтетического цеолита NaY с известной прочностью (не менее 6 МПа), определенной по ТУ 38.10281-88 «Цеолиты общего назначения, формованные со связующим») (рис. 6 Б).

Проведена оценка возможности использования чистых цирконосиликатов и гранулированных образцов в качестве сорбентов Nd^{3+} . Результаты сорбционных экспериментов представлены в табл. 3.

Установлено, что синтезированные сорбенты позволяют извлекать катионы Nd^{3+} из растворов азотнокислого неодима с коэффициентом распределения (K_D) порядка 10^4 – 10^5 мл/г, эффективностью сорбции (R) 95–99 % и сорбционной емкостью ($A_{\max}$) порядка 0,7–0,85 ммоль/г, при этом указанные сорбционные характеристики не снижаются при гранулировании.

Проанализировав полученные результаты, можем сделать вывод о высокой сорбционной активности гранулированных сорбентов по отношению к неодиму (III). Достаточно высокий коэффициент распределения и эффективность сорбции указывает на перспективность применения сорбентов для очистки водных растворов лантаноидов, в том числе с концентрациями менее 1 мг/л.

Изотермы сорбции неодима на чистых цирконосиликатах и гранулированных сорбентах, аппроксимированных уравнением Ленгмюра, показаны на рис. 7, 8. Высокие значения коэффициента корреляции (R^2) 0,90–0,99 свидетельствуют о статистически значимом соответствии экспериментальных

данных выбранной модели, подтверждением этому является также положительная корреляция данных в координатах линеаризованной формы уравнения.

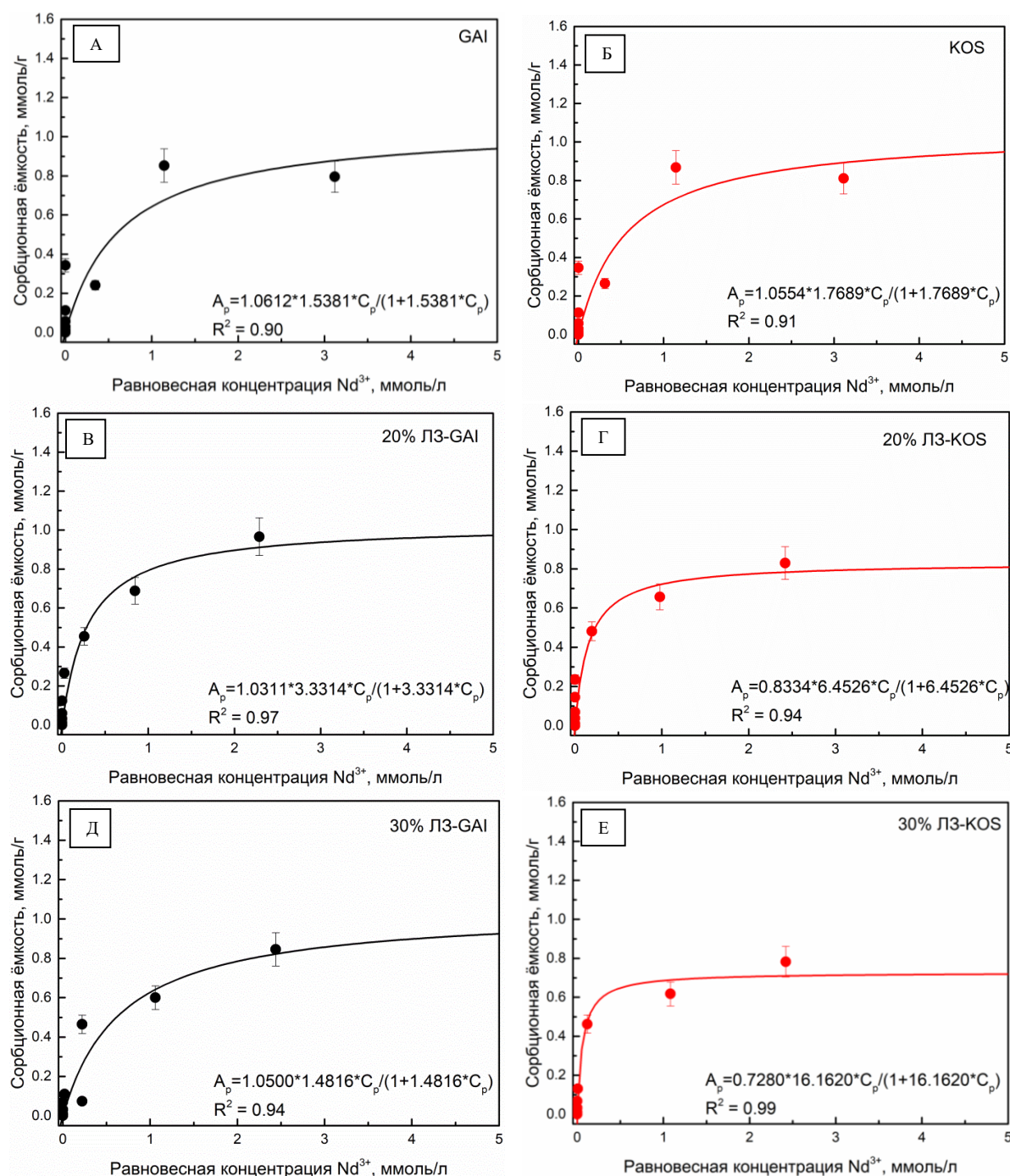


Рис. 7. Изотермы сорбции Nd^{3+} на исходных и гранулированных цирконосиликатных сорбентах в координатах уравнения Ленгмюра: GAI/120 (А); KOS/120 (Б); 20%ЛЗ-GAI (В); 20%ЛЗ-KOS (Г); 30% ЛЗ-GAI (Д); 30%ЛЗ-KOS (Е) (точки — эксперимент, линии — модель Ленгмюра)

Fig. 7. Sorption isotherms of Nd^{3+} on initial and granular zirconosilicate sorbents in the coordinates of the Langmuir equation: GAI/120 (A); KOS/120 (B); 20%FA-GAI (C); 20%FA-KOS (D); 30%FA-GAI (E); 30%FA-KOS (F) (points — experiment, lines — Langmuir model)

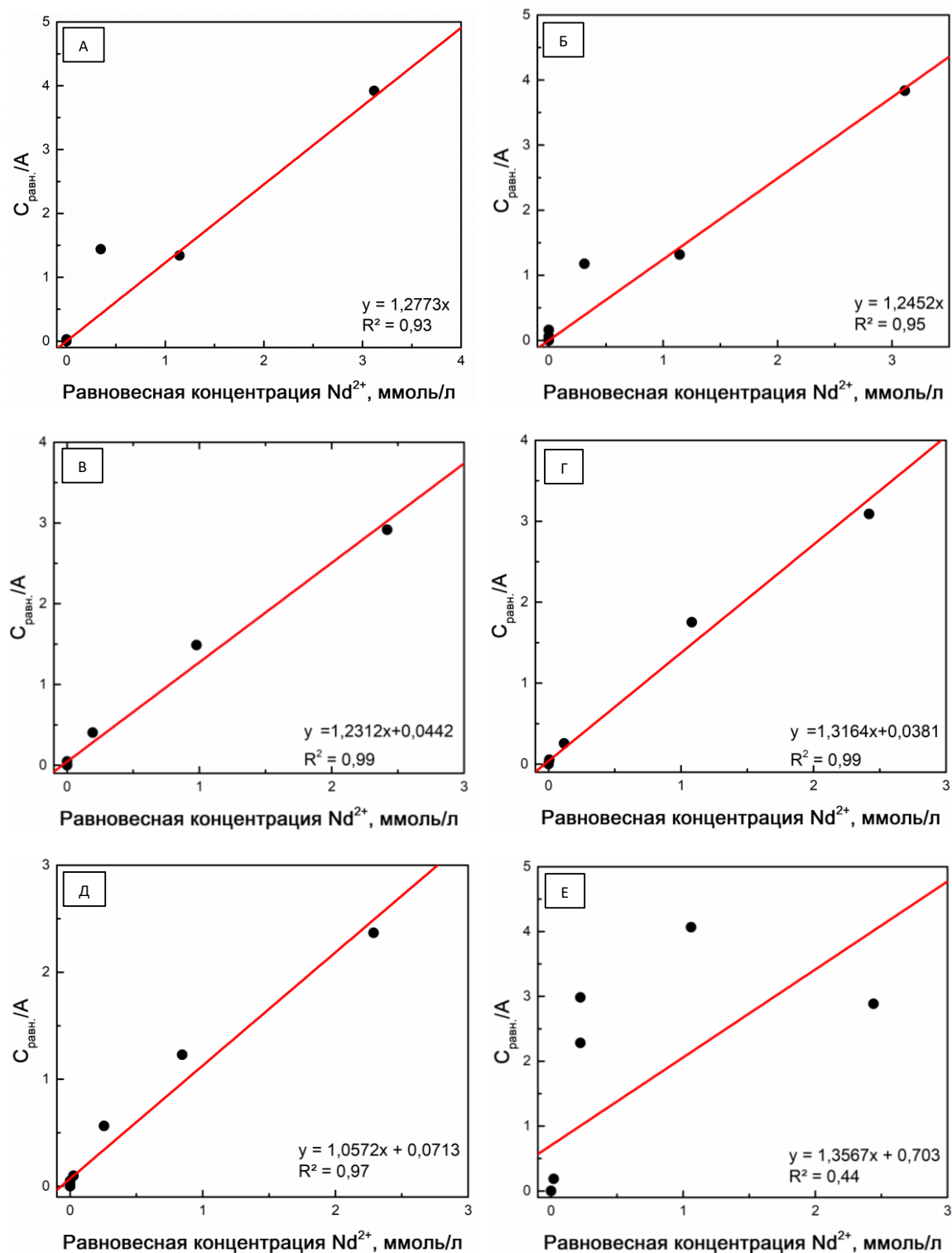


Рис. 8. Изотермы сорбции Nd^{3+} на исходных и гранклированных цирконосиликатных сорбентах в координатах линейризованной формы уравнения Ленгмюра: GAI/120 (А); KOS/120 (Б); 20%ЛЗ-KOS (В); 30%ЛЗ-KOS (Г); 20%ЛЗ-GAI (Д); 30%ЛЗ-GAI (Е)

Fig. 8. Isotherms of Nd^{3+} sorption on the initial and granulated zirconosilicate sorbents in the coordinates of the linearized form of the Langmuir equation: GAI/120 (A); KOS/120 (B); 20%FA-KOS (C); 30%FA-KOS (D); 20%FA-GAI (D); 30%LZ-GAI (E)

Выводы

Были синтезированы цеолитоподобные цирконосиликатные сорбенты различного состава, являющиеся синтетическими аналогами природных минералов гейдоннеита ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и костылевита ($\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Получены гранулированные формы сорбентов на основе двух микропористых цирконосиликатов и техногенного связующего — высококальциевой золы, полученной при сжигании бурого угля, добываемого в Канско-Ачинском угольном бассейне и сжигаемого на Красноярской ТЭЦ-2.

Установлено, что для сорбентов в выбранном интервале концентраций неодима (0,0008 до 3,42 ммоль/л) экспериментально полученные значения величины сорбции катионов удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,90–0,99 в соответствии с мономолекулярным характером адсорбции. Определен коэффициент распределения ($K_D \sim 10^4\text{--}10^5$ мл/г), эффективность сорбции ($R \sim 95\text{--}99\%$) и сорбционная емкость ($A_{\max} \sim 0,7\text{--}0,85$ ммоль/г) на чистых и гранулированных сорбентах в отношении Nd^{3+} . При этом указанные сорбционные характеристики не снижаются при гранулировании.

На основании полученных результатов может быть разработана ресурсосберегающая технология утилизации высококальциевой летучей золы с получением востребованной товарной продукции, в частности, гранулированных сорбентов для очистки жидких особоопасных отходов радиохимических предприятий, находящихся на территории Красноярского края и России в целом.

Список источников

1. Милютин В. В., Некрасова Н. ., Козлитин Е. А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Т. 31, № 5. С. 418–421.
2. Чуканов Н. В., Пеков И. В., Расцветаева Р. К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 227–246. DOI:10.1070/RC2004v073n03ABEH000825
3. Zubkova N. V., Pushcharovsky D. Y. New Data on the Crystal structures of natural zirconsilicates: structure refinements and ion-exchange behavior // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223, No. 1–2. P. 98–108. DOI:10.1524/zkri.2008.0007
4. Bortun A. I., Bortun L. N., Clearfield A. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties // Chem. Mater. 1997. Vol. 9, No. 8. P. 1854–1864. DOI:10.1021/cm9701419
5. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение гранулированного сорбента на основе фосфата титана // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. Т. 7. С. 112–117. DOI:10.17513/mjpf.12809
6. A comprehensive review on the applications of coal fly ash / Z. Yao [et al.] // Earth-Sci. Rev. 2015. Vol. 141. P. 105–121. DOI:10.1016/j.earscirev.2014.11.016
7. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2023 году». URL: <http://www.mpr.krskstate.ru/envir/page5849/0/id/70305> (дата обращения: 15.12.2025).
8. Alternative materials for wearing course of concrete pavements: A critical review / S. Pranav [et al.] // Constr. Build. Mater. 2020. Vol. 236. P. 117609. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117609
9. Vassilev S. V., Vassileva C. G. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems // Fuel. 2009. Vol. 88, No. 2. P. 235–245. DOI:10.1016/j.fuel.2008.09.006
10. Greg S. J., Singh K. S. W. Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.
11. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2, No. 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
12. Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // J. Appl. Cryst. 2004. Vol. 37, No. 5. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
13. БД по порошковым дифрактограммам неорганических и органических веществ. URL: <http://www.icdd.com> (дата обращения: 15.12.2025).
14. ИСО 9277:2010-09 (Е). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (БЕТ-метод). М.: Стандартинформ, 2016. 30 с.
15. Harkins W. D., Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid // J. Am. Chem. Soc. 1944. Vol. 66, No. 8. P. 1366–1373. DOI:10.1021/ja01236a048

16. Webb P., Orr C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross, GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.
17. Тонкодисперсная высококальцевая летучая зола как основа композитного цементирующего материала / О. М. Шаронова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. 2019. Т. 91, № 7. С. 60–72. DOI:10.18720/MCE.91.6

References

1. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kozlitin E. A. Selektivnye neorganicheskie sorbenty v sovremennoj prikladnoj radiohimii [Selective Inorganic Sorbents in Modern Applied Radiochemistry]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, Vol. 31, No. 5, pp. 418–421. (In Russ.).
2. Chukanov N. V., Pekov I. V., Rascvetaeva R. K. Kristallohimiya, svoystva i sintez mikroporistyh silikatov, sodershashchih perekhodnye elementy [Crystallochemistry, properties, and synthesis of microporous silicates containing transition elements]. *Uspexi ximii* [Advances in chemistry], 2004, Vol. 73, No. 3, pp. 227–246. DOI:10.1070/RC2004v073n03ABEH000825 (In Russ.).
3. Zubkova N. V., Pushcharovsky D. Yu. New Data on the Crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior. *Z. Kristallogr.*, 2008, Vol. 223, No. 1–2, pp. 98–108. DOI:10.1524/zkri.2008.0007
4. Bortun A. I., Bortun L. N., Clearfield A. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties. *Chem. Mater.*, 1997, Vol. 9, No. 8, pp. 1854–1864. DOI:10.1021/cm9701419
5. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Poluchenie granulirovannogo sorbenta na osnove fosfata titana [Production of a granulated sorbent based on titanium phosphate]. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2019, Vol. 7, pp. 112–117. DOI:10.17513/mjpf.12809 (In Russ.).
6. Yao Z., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Q. Y. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.*, 2015, Vol. 141, pp. 105–121. DOI:10.1016/j.earscirev.2014.11.016
7. *Gosudarstvennyj doklad "O sostoyanii i ohrane okruzhayushchej sredy v Krasnoyarskom krae v 2023 godu"* [State Report "On the State of the Environment and Environmental Protection in the Krasnoyarsk Region in 2023"]. (In Russ.). Available at: <http://www.mpr.krskstate.ru/envir/page5849/0/id/70305> (accessed 15.12.2025).
8. Pranav S., Aggarwal S., Yang E.-H., Sarkar A. K., Singh A. P., Lahoti M. Alternative materials for wearing course of concrete pavements: A critical review. *Constr. Build. Mater.*, 2020, Vol. 236, pp. 117609. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117609
9. Vassilev S. V., Vassileva C. G. A new approach for the combined chemical and mineral classification of the matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems. *Fuel*, 2009, Vol. 88, No. 2, pp. 235–245. DOI:10.1016/j.fuel.2008.09.006
10. Greg S. J., Singh K. S. W. Adsorption, surface area, porosity. London, Academic Press, 1982, 304 p.
11. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, 1969, Vol. 2, No. 2, pp. 65–71. DOI:10.1107/S0021889869006558
12. Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *J. Appl. Cryst.*, 2004, Vol. 37, No. 5, pp. 743–749. DOI: 10.1107/S0021889804015638
13. *BD po poroshkovym difraktogrammam neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv* [Database of powder diffraction patterns of inorganic and organic substances]. (In Russ.). Available at: <http://www.icdd.com> (accessed 15.12.2025).
14. ISO 9277:2010-09 (E). *Opreделение udel'noj ploshchadi poverhnosti tverdykh tel po adsorbции газа с применением метода Brunauera, Emmeta i Tellera (BET-метод)* [Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method]. Moscow, Standartinform, 2016, 30 p.
15. Harkins W. D., Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, Vol. 66, No. 8, pp. 1366–1373. DOI: 10.1021/ja01236a048
16. Webb P., Orr C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross, GA., Micromeritics Instrument Corporation, 1997, 301 p.
17. Sharonova O. M., Yumashev V. V., Solov'ev L. A., Anshits A. G. Tonkodispersnaya vysokokal'cievaya letuchaya zola kak osnova kompozitnogo cementiruyushchego materiala [Fine-grained high-calcium fly ash as the basis of a composite cementing material]. *Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal* [Engineering and Construction Magazine], 2019, Vol. 91, No. 7, pp. 60–72. DOI:10.18720/MCE.91.6 (In Russ.).

Информация об авторах

Е. А. Кутихина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
А. Н. Попова — студентка IV курса СФУ;
Е. В. Мазурова — кандидат химических наук, научный сотрудник;
О. М. Шаронова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Т. А. Верещагина — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Kutikhina — PhD (Chemistry), Researcher;
A. N. Popova — 4th year student at Siberian Federal University;
E. V. Mazurova — PhD (Chemistry), Researcher;
O. M. Sharonova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
T. A. Vereshchagina — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 24.03.2026; одобрена после рецензирования 04.06.2026; принята к публикации 04.06.2026.
The article was submitted 24.03.2026; approved after reviewing 04.06.2026; accepted for publication 04.06.2026.

Научная статья
УДК 661.872.532-12
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.005

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛИРУЮЩИХ И ПЕНОГАСИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II), ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА АО «АПАТИТ»

Дарья Максимовна Евстигнеева¹, Александра Павловна Баева²

^{1,2}Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

¹d.evstigneeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0006-4178-5029>

²a.baeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

Аннотация

С учетом значительных объемов образования титаномагнетитового концентрата и необходимости снижения экологической нагрузки хвостохранилищ КФ АО «Апатит» представляется целесообразным рассмотреть возможность вовлечения концентрата в переработку по сернокислотной схеме с получением кристаллического сульфата железа (II) для собственных нужд предприятия, а именно улучшения процессов сгущения апатитового концентрата и гашения пены. Были рассмотрены три образца железного купороса: 1-й — полученный после сернокислотного выщелачивания титаномагнетитового концентрата (ТМК) раствором (C — 100 г/л); 2-й — кристаллы сульфата железа (II), полученные в результате выщелачивания ТМК раствором серной кислоты (C — 694 г/л) и последующего охлаждения продуктивного раствора; 3-й — коммерческий продукт (кристаллы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), применяемый в настоящее время для сгущения апатитового концентрата на обогатительных фабриках. Проведенные исследования показали, что все три изученных образца сульфата железа (II) обеспечивают сопоставимую коагулирующую способность при сгущении апатитового концентрата и позволяют достигать близкой степени осветления пульпы в области оптимальных расходов реагента. При этом образец 1 проявляет несколько более высокую активность в области низких расходов и обеспечивает более интенсивное осветление суспензии при равных расходах. Кроме того, данный образец показал чуть более высокую эффективность при пеногашении, однако его практическое применение будет сопряжено с негативным влиянием на параметры осветленной жидкости — пониженные значения pH и увеличение содержания ионов кальция.

Ключевые слова:

сгущение апатитового концентрата, титаномагнетитовый концентрат, серная кислота, сульфат железа, коагуляция, пеногашение

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме НИР № FMEZ-2026-0041.

Для цитирования:

Евстигнеева Д. М., Баева А. П. Оценка эффективности коагулирующих и пеногасительных свойств растворов сульфата железа (II), получаемого из титаномагнетитового концентрата АО «Апатит» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 39–47. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.005

Original article

EVALUATION OF THE COAGULATION AND DEFOAMING PROPERTIES OF FERROUS SULFATE SOLUTIONS DERIVED FROM TITANIUM-MAGNETITE CONCENTRATE OF JSC “APATIT”

Daria M. Evstigneeva¹, Aleksandra P. Baeva²

^{1,2}Mining Institute of the KSC RAS, Apatity, Russia

¹d.evstigneeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0006-4178-5029>

²a.baeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

Abstract

Given the significant volumes of titanium-magnetite concentrate generated and the need to reduce the environmental impact of the tailings storage facilities at the Kirovsk Branch of Apatit JSC, it appears feasible to consider incorporating this concentrate into a processing scheme using a sulfuric acid route to produce crystalline iron(II) sulfate for the enterprise's own needs, specifically to improve the processes of apatite concentrate thickening and foam suppression. Three samples of ferrous sulfate were examined: Sample 1 — a solution obtained after sulfuric acid leaching of titanium-magnetite concentrate (C — 100 g/L); Sample 2 — iron (II) sulfate crystals obtained by leaching titanium-magnetite concentrate with a sulfuric acid solution (C — 694 g/L) followed by cooling of the pregnant solution; Sample 3 — a commercial product ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals), currently used for apatite concentrate thickening at processing plants. The conducted studies showed that all three tested samples of iron (II) sulfate provide comparable coagulating ability during apatite concentrate thickening and allow achieving a similar degree of pulp clarification within the optimal reagent consumption range. However, Sample 1 exhibits slightly higher activity in the low consumption range and ensures more

intensive suspension clarification at equal consumption rates. Furthermore, this sample demonstrated marginally higher efficiency in defoaming. Nevertheless, the practical application of this sample will be associated with negative effects on the clarified liquid parameters — namely, lower pH values and an increased calcium ion content.

Keywords:

apatite concentrate thickening, titanium-magnetite concentrate, sulfuric acid, ferrous sulfate, coagulation, defoaming

Funding

The work was carried out within the framework of the state research assignment (topic No. FMEZ-2026-0041).

For citation:

Evstigneeva D. M., Baeva A. P. Evaluation of the coagulation and defoaming properties of ferrous sulfate solutions derived from titanium-magnetite concentrate of JSC "Apatit" // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 39–47. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.005

Введение

В настоящее время на обогатительной фабрике АНОФ-3 АО «Апатит» (Мурманская обл.) из апатит-нефелиновых руд промышленно получают два основных товарных продукта — апатитовый и нефелиновый концентраты. На ранних этапах освоения Хибинских месторождений была реализована схема комплексного обогащения с получением пяти концентратов (apatитового, нефелинового, титаномагнетитового (ТМК), эгиринового и сфенового), сформированная с учетом различий в физико-химических свойствах минералов и последовательности их выделения [1]. Однако в современных условиях производство титаномагнетитового, эгиринового и сфенового концентратов рассматривается как экономически нецелесообразное из-за отсутствия устойчивого рынка сбыта соответствующей продукции.

Титаномагнетитовый концентрат формируется на одной из стадий подготовки питания для получения нефелинового концентрата, где титаномагнетит выделяется в результате магнитной сепарации перед стадией обратной флотации нефелина и в результате отправляется в хвосты. Суммарная масса ежегодно сбрасываемого титаномагнетитового материала достигает порядка 250 тыс. т. Накопление тонкодисперсного техногенного материала в отвалах и хвостохранилищах сопровождается рисками пылевыведения, миграции железа и сопутствующих компонентов в поверхностные и подземные воды, что в совокупности усиливает техногенную нагрузку на окружающую среду.

На стадии сгущения апатитового концентрата на АО «Апатит» в пульпу вводится 10 %-й раствор сульфата железа (II) (железного купороса), применяемого в качестве реагента*, способствующего процессам сгущения и гашения пены. В то же время в литературе описаны сернокислотные схемы переработки железосодержащего сырья и щелочных алюмосиликатов [2], включающие стадии растворения соединений железа с получением сульфата железа (II) и его выделением из раствора посредством упаривания и ступенчатой кристаллизации [3]. Хорошо изучены также условия получения кристаллов сульфата железа (II) гептагидрата из водных растворов, включая влияние температуры, состава раствора и примесей на стабильность Fe (II) и морфологию кристаллов [4–6].

Учитывая значительные объемы образования титаномагнетитового концентрата и необходимость снижения экологической нагрузки хвостохранилищ, считаем целесообразным рассмотреть возможность вовлечения ТМК в переработку по сернокислотной схеме с получением кристаллического сульфата железа (II) для собственных нужд предприятия. Реализация подобного подхода соответствует принципам комплексного использования минерального сырья и циркулярной экономики, позволяя одновременно решить задачи ресурсосбережения, замещения реагента и уменьшения объемов техногенных отходов.

Материалы и методы

Проведена сравнительная оценка коагулирующей способности и эффективности пеногашения двух образцов сульфата железа (II), приготовленных из титаномагнетитового концентрата и промышленно выпускаемого железного купороса, используемого в настоящее время на обогатительных фабриках АО «Апатит». Сравнение коагулирующей способности при сгущении апатитового концентрата проводили путем построения концентрационной зависимости и оценки скорости седиментации.

* В настоящее время данный реагент закупается у внешнего поставщика — ООО «Титановые инвестиции» (г. Армянск, Крым, Россия).

Рассмотрены три образца железного купороса:

Образец 1 — раствор, полученный после сернокислотного выщелачивания ТМК ($C_{H_2SO_4}$ — 100 г/л).

Образец 2 — кристаллы сульфата железа (II), полученные в результате выщелачивания ТМК раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$ — 694 г/л) и последующего охлаждения продуктивного раствора. Для получения кристаллов необходим более концентрированный раствор серной кислоты $C_{H_2SO_4}$ — 694 г/л по сравнению с $C_{H_2SO_4}$ — 100 г/л в случае получения раствора, для того чтобы достичь перенасыщения ионами железа и обеспечить их последующее выпадение в осадок. Образец 2, по данным РФА, представлял собой преимущественно пентагидрат сульфата железа II — $FeSO_4 \cdot 5H_2O$.

Образец 3 — коммерческий продукт (кристаллы $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), применяемый в настоящее время для сгущения апатитового концентрата на обогатительных фабриках.

В ходе исследования из образцов 2 и 3 были приготовлены растворы со схожей концентрацией ионов железа. Растворы коагулянтов характеризовались следующими концентрациями общего железа ($Fe_{общ}$), г/л: образец 1 — 27,08; образец 2 — 32,75; образец 3 — 35,3.

Опыты проводили на высушенном апатитовом концентрате.

Для проведения исследований использовали методику, включающую ряд последовательных серий экспериментов по оценке эффективности коагуляции суспензий апатитового концентрата.

Серия 1. Сравнительный анализ коагулирующей способности реагентов на примере модельной суспензии. Исследования проводили в мерных цилиндрах объемом 1 л. Модельную суспензию готовили путем диспергирования навески сухого апатитового концентрата массой 200 г в оборотной воде. Предварительно пробу апатитового концентрата усредняли и сокращали с помощью делителя Джонсона. Объем суспензии составил 1 л с массовой долей твердой фазы 20 %. Данное значение было принято в качестве модели, близкой к реальному технологическому процессу обогатительной фабрики. Содержимое цилиндра перемешивали 10 раз, добавляли реагент. Повторно перемешивали 10 раз для равномерного распределения реагента и оставляли для седиментации на 10 мин. По окончании отстаивания декантировали осветленную фазу с одинаковой для всех испытуемых образцов высотой цилиндра. Отбирали аликвоту очищенного раствора объемом 300 мл для анализа на содержание взвешенных частиц весовым методом, определения значения pH (иономер Sartorius Professional Meter PP-50) и концентрации ионов кальция (атомно-абсорбционный спектрометр «Квант-2мт»).

Серия 2. Исследование кинетики седиментации. Опыты выполняли в мерных цилиндрах объемом 2 л. Суспензию с концентрацией твердого (вещества — ТВ) 20 % готовили из навески сухого концентрата массой 400 г и оборотной воды, объем суспензии — 2000 мл. Расход коагулянта определили на основе результатов, полученных в серии 1. Для всех испытуемых образцов расход составил 2150 г/т. После введения реагента и 10-кратного перемешивания цилиндр оставляли в вертикальном положении и наблюдали за сгущением осадка, фиксируя изменение положения линии раздела между сгущенным и осветленным слоем с течением времени.

Серия 3. Сравнительный анализ совместного действия коагулянта с флокулянт на примере модельной суспензии апатитового концентрата. В практике работы обогатительных фабрик при сгущении апатитового концентрата используют сочетание коагулянта и органического флокулянта. На АНОФ АО «Апатит» используется полиакриламидный флокулянт (Nalco). Для оценки эффективности совместного действия образцов сульфата железа и флокулянта их использовали в массовом соотношении приблизительно 400:1, принятом в технологии на обогатительной фабрике. Методика аналогична серии 1, основным отличием являлось комбинированное добавление реагентов. После начального перемешивания в суспензию последовательно добавляли коагулянт и флокулянт. После повторного перемешивания 10 раз и отстаивания в течение 10 мин проводили декантирование осветленной фазы с одинаковой для всех испытуемых образцов высотой цилиндра. Аликвоту 300 мл очищенного раствора использовали для определения содержания взвешенных веществ (ВВ) весовым методом, определения значения pH и концентрации ионов кальция. По данной схеме протестировали все три коагулянта в комбинации с флокулянт.

Исследование проводили, чтобы оценить возможность использования сульфата железа (II) не только в качестве коагулянта, но и пеногасителя. В качестве модельного поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали раствор жирных кислот талловых масел (ЖКТМ) концентрацией 0,02 %.

Оценку устойчивости пены и ее разрушения выполняли по методике, аналогичной испытаниям на приборе Росс — Майлса. Для имитации условий данного метода использовали штатив с закрепленной делительной воронкой и мерный цилиндр, установленный на невысокой опоре таким образом, чтобы высота падения струи раствора из воронки до уровня жидкости в цилиндре составляла 85 см. Положение цилиндра подбирали так, чтобы струя раствора попадала в центр цилиндра.

В исходном опыте (без коагулянта) в делительную воронку заливали 200 мл раствора ПАВ (ЖКТМ 0,02 %), а в цилиндр предварительно вносили 50 мл того же раствора. Соотношение объемов раствора в воронке/цилиндре и общий объем жидкости оставались одинаковыми во всех сериях опытов. После полного стекания раствора из воронки в цилиндр фиксировали высоту образовавшегося пенного слоя и запускали отсчет времени. Высоту пены измеряли через каждые 30 с до полного разрушения пенного слоя.

В последующих опытах исследовали влияние сульфата железа (II) на процессы пеногашения. Для этого использовали образцы 1, 2 и 3 с концентрацией ионов железа 1 г/л каждый. Перед подачей в воронку требуемый объем раствора сульфата железа (5,0, 6,0, 7,5 и 10,0 мл) добавляли к исходному раствору ПАВ. Далее опыт проводили по описанной выше схеме: 200 мл подготовленной смеси вносили в воронку, 50 мл — в цилиндр, затем регистрировали начальную высоту пены и динамику ее снижения во времени. Обработка результатов выполнена с помощью программного продукта Microsoft Excel.

Результаты исследований

Сравнительный анализ коагулирующей способности реагентов на примере модельной суспензии.

Образец 1 продемонстрировал несколько более высокую коагулирующую способность в области низких расходов. Кривые для образцов 2 и 3 в этой области были сопоставимы между собой. При выходе на плато (рис. 1а) все три реагента обеспечивали примерно равную степень осветления жидкой фазы. Таким образом, все образцы показали сопоставимую эффективность в качестве коагулянтов.

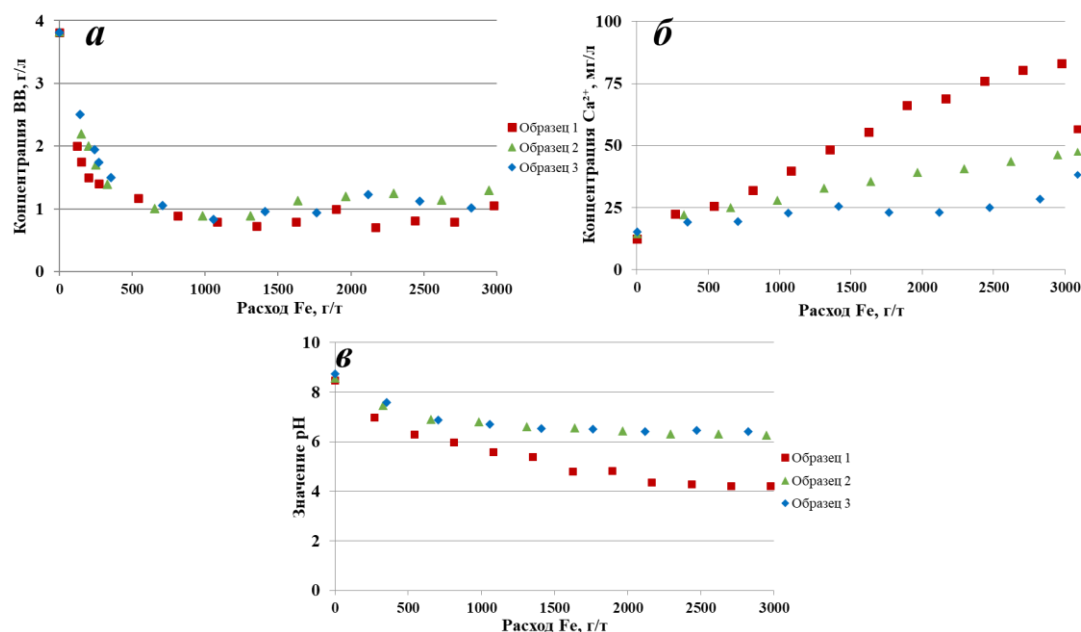


Рис. 1. Результаты сравнительного анализа коагулирующей способности реагентов:

а — зависимость эффективности коагуляции от расхода реагента для исследуемых образцов сульфата железа; б — зависимость pH суспензии от вида и расхода коагулянта; в — зависимость концентрации ионов кальция (Ca^{2+}) в суспензии от расхода коагулянтов

Fig. 1. The results of a comparative analysis of the coagulating ability of the reagents:

а — the dependence of the coagulation efficiency on the reagent consumption for the iron sulfate samples under study; б — the dependence of the pH of the suspension on the type and consumption of coagulant; в — the dependence of the concentration of calcium ions (Ca^{2+}) in the suspension on the consumption of coagulants

Показатель pH осветленного слоя при использовании образца 1 резко снижался: при расходах 2000–2500 г/т — с 8,5 до 4,0–4,5 (рис. 1*в*). Помимо этого, в осветленном слое наблюдался интенсивный рост концентрации Ca^{2+} (рис. 1*б*). Исходная концентрация Ca^{2+} в оборотной воде составляла 12–15 мг/л. При расходах коагулянта 2000–2500 г/т содержание катионов кальция составило уже 65–70 мг/л (рост в 4–5 раз). Наблюдаемый эффект обусловлен наличием избытка серной кислоты в растворе коагулянта. Образец 2 обеспечивал плавное снижение pH. При аналогичном расходе реагента происходило уменьшение pH до 6,2–6,5, концентрация Ca^{2+} при этом повышалась до 40–50 мг/л. При использовании образца 3 при расходе до 2000–2500 г/т уровень pH снижался до 6,4–6,5, что близко по действию образца 2. Концентрация Ca^{2+} в жидкой фазе при этом расходе реагента была значительно ниже и составляла 23–25 мг/л.

Исследование кинетики седиментации. При использовании образца 3 начальная скорость осаждения была выше, что свидетельствует о наиболее интенсивном протекании процесса коагуляции и агрегирования частиц в начальный момент времени. Наименьшая скорость осветления также отмечена при использовании образца 3. После достижения полного осаждения высота осветленного слоя была примерно одинакова для всех образцов, что говорит о близкой плотности образовавшихся осадков (рис. 2*а*).

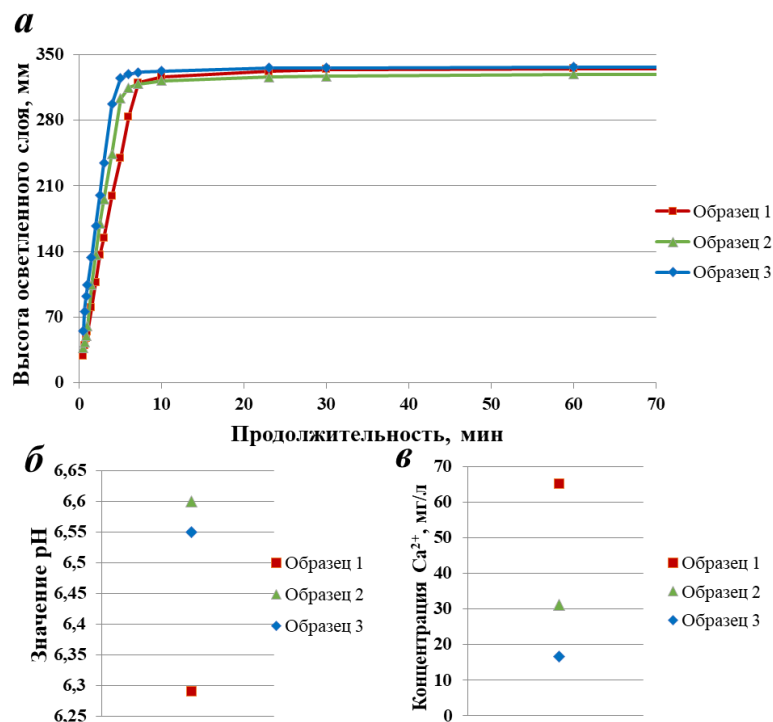


Рис. 2. Результаты исследования кинетики седиментации:

а — зависимость скорости седиментации (по высоте осветленного слоя) от продолжительности эксперимента; *б* — уровень pH осветленного раствора в зависимости от типа коагулянта;

в — концентрация ионов кальция в суспензии в зависимости от типа коагулянта

Fig. 2. The results of the study of sedimentation kinetics: *a* — the dependence of the sedimentation rate (by the height of the clarified layer) on the duration of the experiment; *b* — the pH value of the clarified solution depending on the type of coagulant; *c* — the concentration of calcium ions in the suspension depending on the type of coagulant

Как видно из рис. 1 и 2, наибольшее снижение pH осветленного раствора наблюдалось для образца 1 (рис. 2*б*). Для образцов 2 и 3 наблюдалось снижение pH суспензии до близких показателей. Для образца 1, характеризующегося большим снижением pH, наблюдалось более высокое содержание Ca^{2+} . Образцы 2 и 3 демонстрировали значительно более низкие показатели концентрации ионов кальция — 31,15 и 16,55 мг/л соответственно (рис. 2*в*).

Совместное действие коагулянта с флокулянтom. Было отмечено, что образец 1 характеризуется несколько более высокой активностью. Эффективность действия образцов 2 и 3 была ниже при небольших расходах реагента, но при выходе на плато (рис. 3а) все образцы показывали примерно равную коагулирующую способность. Необходимо подчеркнуть, что совместное использование коагулянта и флокулянта позволило значительно сократить расход сульфата железа. Так, для используемых в данном исследовании модельных суспензий оптимальный расход сульфата железа как монореагента составил примерно 1000 г/т Fe, а при его использовании в сочетании с флокулянтom расход сократился приблизительно до 400 г/т.

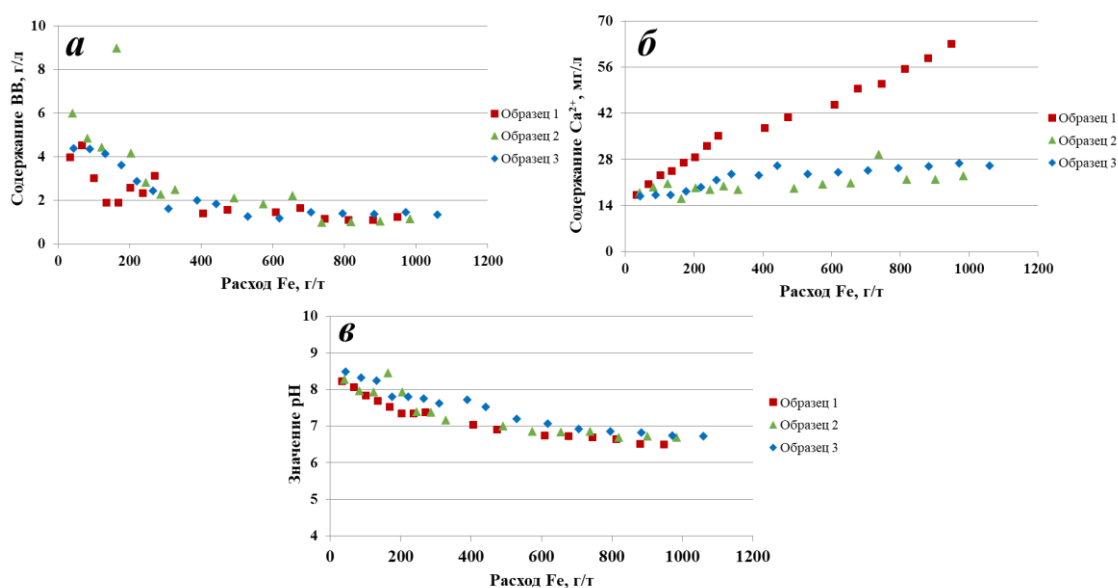


Рис. 3. Результаты исследования совместного действия коагулянта с флокулянтom: а — зависимость эффективности коагуляции от расхода реагента; б — зависимость осветленного раствора от расхода и типа коагулянта; в — зависимость концентрации ионов кальция в суспензии от расхода и типа коагулянта

Fig. 3. The results of the study of the combined effect of coagulant with flocculant: а — the dependence of the coagulation efficiency on the reagent flow rate; б — the dependence of the clarified solution on the flow rate and type of coagulant; в — the dependence of the concentration of calcium ions in the suspension on the flow rate and type of coagulant

Взаимодействие испытуемых образцов с флокулянтom, как и в предыдущих сериях, приводило к падению уровня pH (рис. 3в). При использовании образца 1 снижение происходило с 8,23 до 6,49, использование образцов 2 и 3 приводило к сопоставимым результатам: pH опускался с 8,27 до 6,70 (образец 2) и с 8,48 до 6,73 (образец 3). Близкие конечные значения pH осветленных растворов в этой серии могут быть обусловлены, в частности, меньшими абсолютными расходами коагулянтов по сравнению с сериями 1 и 2. Зависимость изменения концентрации ионов кальция была прежней: при использовании образца 1 концентрация возрастала с 17,3 до 63,08 мг/л, что подтверждает процесс химического растворения апатита (рис. 3б); для образцов 2 и 3 показатели следующие: с 18,01 до 23,05 мг/л, с 16,89 до 26,15 мг/л соответственно.

Результаты, полученные в серии 1 на модельных суспензиях с использованием высушенного апатитового концентрата, проверены на апатитовом концентрате в виде пульпы, полученной непосредственно из флотационного опыта. Пульпу делили на лабораторном пульподелителе на равные части, содержание твердого в которых составило 16 %. Полученные результаты и закономерности были схожими с таковыми серии 1. Можно отметить сравнительно более низкие, по сравнению с модельной суспензией, расходы коагулянта, необходимого для осветления жидкой фазы, что обусловлено большей активностью поверхности апатита, не прошедшего операцию сушки (рис. 4).

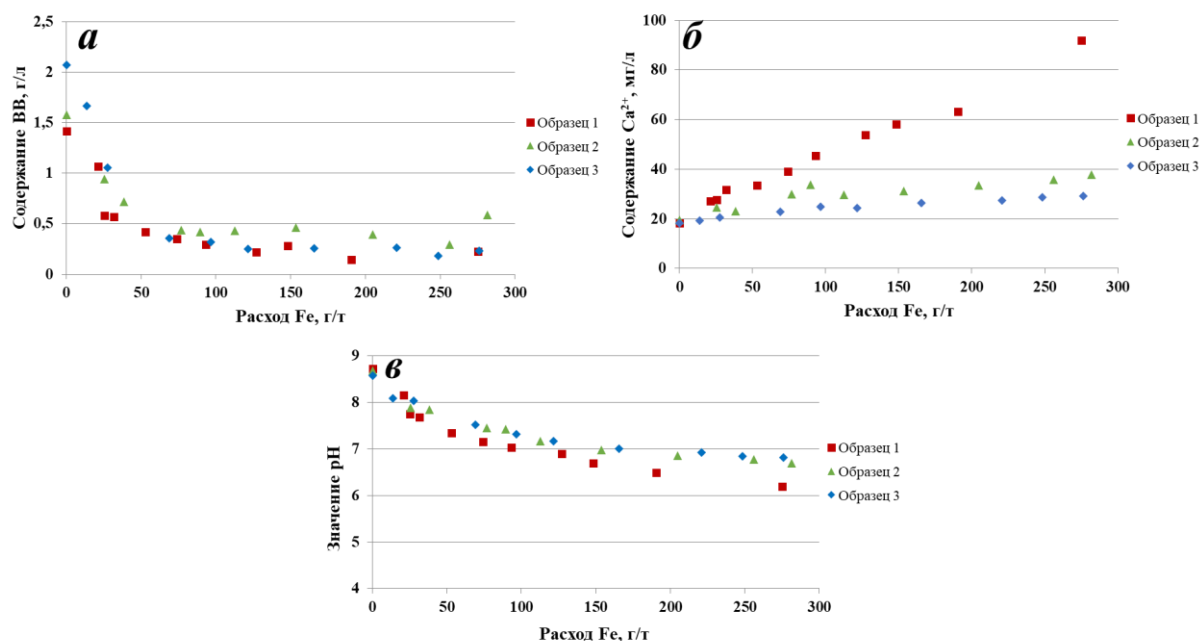


Рис. 4. Результаты эффективности коагуляции на исходном апатитовом концентрате в виде пульпы:
a — зависимость эффективности коагуляции от расхода реагента для исследуемых образцов сульфата железа;
б — зависимость pH осветленного раствора от типа и расхода коагулянта; *в* — зависимость концентрации ионов кальция в суспензии от расхода и типа коагулянтов

Fig. 4. The results of the coagulation efficiency on the initial apatite concentrate in the form of pulp:
a — the dependence of the coagulation efficiency on the reagent consumption for the iron sulfate samples under study;
b — the dependence of the pH of the clarified solution on the type and consumption of coagulant;
c — the dependence of the concentration of calcium ions in the suspension on the consumption and type of coagulants

Результаты изучения эффективности пеногашения можно представить следующим образом: образец 1 при расходе 5 мл давал начальную высоту пены 27 мм; пена постепенно уменьшалась и полностью исчезала к 7,5 мин (рис. 5*а*). Увеличение расхода образца 1 до 10 мл приводило к снижению начальной высоты пены до 25 мм и ускорению процесса пеногашения, полное разрушение произошло уже через 5 мин (рис. 5*б*). Для обоих расходов образца 1 характерно отсутствие остаточной пены, к концу опыта высота пенного слоя равна нулю, без формирования устойчивого плато.

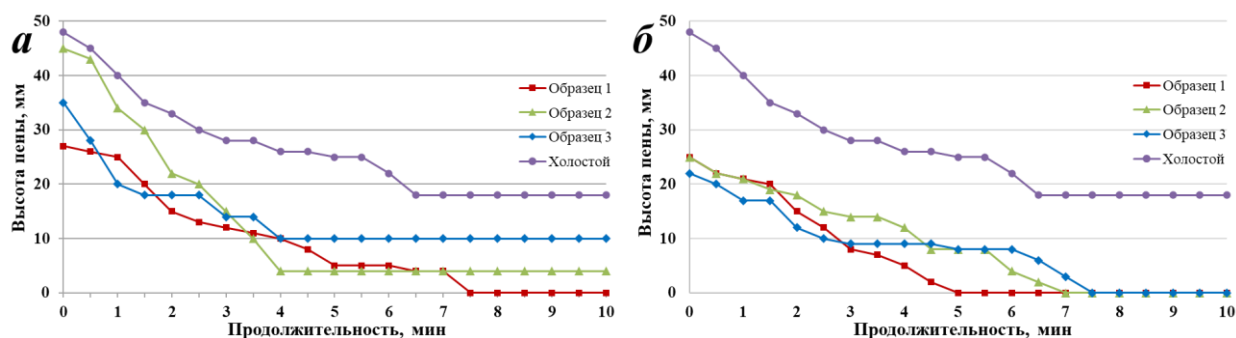


Рис. 5. Результаты пеногасительных свойств экспериментальных образцов при расходах ионов железа: *a* — 0,02 г/л Fe; *б* — 0,04 г/л Fe
Fig. 5. Results of defoaming properties of experimental samples at the expense of iron ions:
a — 0.02 g/l Fe; *b* — 0.04 g/l Fe

Образец 2 при расходе 5 мл демонстрировал наибольшую начальную высоту пены — 45 мм, однако с 4-й и до 10-й мин сохранялся устойчивый остаток 4 мм, полного гашения не происходило. При увеличении расхода до 10 мл начальная высота пены снижалась до 25 мм, а пена полностью исчезала к 7-й мин, процесс разрушения становится более эффективным. Отмечена меньшая способность подавления первичного пенообразования данным образцом по сравнению с образцом 1.

Образец 3 при расходе 5 мл формировал начальную высоту пены 35 мм: в первые минуты наблюдалось заметное снижение высоты (до 20 мм к 1-й мин), однако далее процесс замедлялся и уже с 4-й мин устанавливалось устойчивое плато на уровне 10 мм, которое сохранялось до 10-й мин опыта. При расходе 10 мл начальная высота пены была минимальной среди всех серий — 22 мм. Пена постепенно снижалась и полностью исчезала к 7,5 мин, остаточной пены к концу эксперимента отмечено не было.

Выводы

Проведенные исследования показали, что все три изученных образца сульфата железа (II), обеспечивают сопоставимые коагулирующие и пеногасящие показатели при сгущении апатитового концентрата и позволяют достигать близкой степени осветления пульпы в области оптимальных расходов реагента.

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности вовлечения ТМК, в настоящее время направляемого в хвосты, в технологический цикл АНОФ-3 как сырья для получения реагентов коагулирующего и пеногасящего действия. Реализация сернокислотной схемы переработки титаномagnetитового концентрата с получением растворов и кристаллов сульфата железа (II) позволит частично или полностью заместитькупаемый железный купорос, снизить нагрузку на хвостохранилища и повысить уровень комплексного использования минерального сырья, что соответствует задачам ресурсосбережения и принципам циркулярной экономики.

Список источников

1. Брыляков Ю. Е. Развитие теории и практики комплексного обогащения апатит нефелиновых руд Хибинских месторождений: дис. ... д-ра техн. наук. Кировск, 2004. 358 с.
2. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Ю. О. Веляев, В. И. Захаров. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 155 с.
3. Сульфат железа (II). URL: [https://ru.crystals.info/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%B6%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B7%D0%B0\(II\)](https://ru.crystals.info/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%B6%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B7%D0%B0(II)) (дата обращения: 06.04.2026).
4. Mitchell A. G. The preparation and characterization of ferrous sulphate hydrates // J. Pharmacy and Pharmacology. 1984. Vol. 36, No. 8. P. 506–510.
5. Shaikh L., Pandit A., Ranade V. Crystallisation of ferrous sulphate heptahydrate: Experiments and modelling // Canadian J. Chemical Engineering. 2013. Vol. 91. No. 1. P. 47–53.
6. Efficient production of ferrous sulfate from steel mill scale waste / L. M. Furmanski [et al.] // J. Sustainable Metallurgy. 2024. Vol. 10, No. 3. P. 1783–1794.

References

1. Bryliakov Yu. E. *Razvitie teorii i praktiki kompleksnogo obogashheniya apatit nefelinovy`x rud Xibinskix mestorozhdenij. Diss. dokt. texn. nauk.* [Development of the theory and practice of complex beneficiation of apatite-nepheline ores from the Khibiny deposits. Dr. Sci. (Engineering) diss.]. Kirovsk, 2004. 358 p.
2. Matveev V. A., Mayorov D. V., Velyaev Yu. O., Zakharov V. I. *Sernokislotny`e sposoby` kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego sy`r`ya* [Sulfuric acid methods for the comprehensive processing of nepheline-containing raw materials]. Apatity, KSC RAS, 2017, 155 p.
3. *Sul`fat zheleza* [Iron sulfate (II)]. Available at: [https://ru.crystals.info/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%B6%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B7%D0%B0\(II\)](https://ru.crystals.info/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%B6%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%B7%D0%B0(II)) (accessed 06.04.2026).
4. Mitchell A. G. The preparation and characterization of ferrous sulphate hydrates. J. Pharmacy and Pharmacology, 1984, Vol. 36, No. 8, pp. 506–510.
5. Shaikh L., Pandit A., Ranade V. Crystallisation of ferrous sulphate heptahydrate: Experiments and modelling. Canadian J. Chemical Engineering, 2013, Vol. 91, No. 1, pp. 47–53.

6. Furmanski L. M., Muller T. G., Nuenberg J. B., Martins M. A., Arnt A. B. C., da Rocha M. R., Zaccaron A., Peterson M. Efficient production of ferrous sulfate from steel mill scale waste. J. Sustainable Metallurgy, 2024, Vol. 10, No. 3, pp. 1783–1794.

Информация об авторах

Д. М. Евстигнеева — технолог I категории;

А. П. Баева — технолог I категории.

Information about the authors

D. M. Evstigneeva — Technologist of the 1st category;

A. P. Baeva — Technologist of the 1st category.

Статья поступила в редакцию 08.04.2026; одобрена после рецензирования 05.06.2026; принята к публикации 05.06.2026.
The article was submitted 08.04.2026; approved after reviewing 05.06.2026; accepted for publication 05.06.2026.

Обзорная статья

УДК 541.61

doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.006

ЭВДИАЛИТ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

**А. М. Сафиулина¹, И. П. Лобач², Е. А. Родионов³, А. А. Семенов⁴, С. А. Ухов⁵, А. В. Лизунов⁶,
Р. Х. Хамизов⁷, Д. В. Иванец⁸, И. Г. Тананаев⁹**

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

¹⁻³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^{1,4,6}Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара, Москва, Россия

⁵Калужский филиал Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

⁷Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

⁸Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», Москва, Россия

⁹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

¹AMSafiulina@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3107-6086>

²AASemenov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2028-722X>

⁵ukhov-s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0781-0079>

⁶AVLizunov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4299-6681>

⁷khamiz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8146-8910>

⁹i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Проведен анализ литературных источников текущей ситуации комплексной переработки эвдиалитового концентрата. Показано, что наиболее распространенные способы его переработки являются кислотные. Описанные в данной работе результаты по вскрытию эвдиалитового концентрата и выделению фракций ценных компонентов могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии производства редких металлов, в том числе и редкоземельных, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива.

Ключевые слова:

эвдиалит, эвдиалитовый концентрат, редкие металлы, редкоземельные металлы, цирконий, гафний, ниобий, тантал, кремнезем, диоксид кремния

Для цитирования:

Эвдиалит — перспективный сырьевой источник редких металлов / А. М. Сафиулина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 48–76. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.006

Review article

EUDIALYTE — A PROMISING RAW MATERIAL SOURCE OF RARE METALS

**Alfiya M. Safiulina¹, Igor P. Lobach², Evgeniy A. Rodionov³, Aleksandr A. Semenov⁴,
Stanislav A. Ukhov⁵, Aleksey V. Lizunov⁶, Ruslan Kh. Khamizov⁷, Dmitriy V. Ivanets⁸,
Ivan G. Tananaev⁹**

¹The State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry named after N.P. Sazhin, Moscow, Russia

¹⁻³Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia

^{1,4,6}Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia

⁵Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russia

⁷Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

⁸State Corporation Rosatom, Moscow, Russia

⁹Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" (ICT KSC RAS), Apatity, Russia

¹AMSafiulina@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3107-6086>

⁴alasemenov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2028-722X>

⁵ukhov-s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0781-0079>

⁶AVLizunov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4299-6681>

⁷khamiz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8146-8910>

⁹i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

An analysis of the current literature on the integrated processing of eudialyte concentrate was conducted. It was shown that acidic methods are the most common methods for processing eudialyte concentrate. The results described in this paper on the recovery of eudialyte concentrate and the separation of valuable component fractions can be recommended for the development of a new industrial technology for the production of rare metals, including rare earth metals, during the integrated processing of raw materials from the Lovozero alkaline massif.

Keywords:

Eudialyte, eudialyte concentrate, rare metals, rare earth metals, zirconium, hafnium, niobium, tantalum, silica, silicon dioxide

For citation:

Eudialyte — a promising raw material source of rare metals / A. M. Safiulina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 48–76. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.006

Редкие элементы, в том числе редкоземельные (РЗЭ), в последнее столетие обрели уникальные сферы применения в науке, технике и в нашей повседневной жизни, что многократно повысило на них спрос. Со временем это привело к исчерпанию некоторых традиционных сырьевых источников и дефициту ряда редких элементов на мировом рынке. Вторичное сырье имеет ограниченный объем и покрывает сырьевой дефицит лишь отчасти. Это обуславливает важность задачи поиска новых природных и техногенных источников редких металлов и заставляет их производителей обратить внимание на то сырье, которое ранее для этой цели не использовалось.

В этом отношении очень интересен эвдиалит — сложный минерал, представляющий собой смешанный циклический силикат натрия, кальция и циркония, которому чаще всего приписывают химическую формулу $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl},\text{OH})_2$ [1]. В виде месторождений эвдиалит встречается в Норвегии, Канаде, США, Гренландии, однако наибольшие его количества обнаружены на территории России в составе горных пород Ловозерского щелочного массива [2, 3]. Помимо элементов из указанной выше химической формулы, эвдиалит, как правило, содержит еще титан, гафний, ниобий, тантал, марганец и редкоземельные элементы, в связи с чем может служить источником для их получения. Из минералов циркония, помимо важнейших для его технологии циркона и бадделита, на третье место по своей значимости и потенциалу известных месторождений может быть поставлен эвдиалит, однако, в отличие от двух первых минералов, он является комплексным полиметаллическим сырьем, что необходимо учитывать при его переработке. Предлагаются и другие химические формулы этого минерала, например $\text{Na}_4(\text{Ca},\text{Tr})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mn},\text{Tr})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ [4], где Tr — группа редкоземельных элементов. Генезис эвдиалита связан с такими щелочными магматическими породами, как нефелиновые сиениты. В земной коре эвдиалиту сопутствуют щелочные магматические минералы, чаще всего такие, как эгирин, биотит, щелочные полевые шпаты и нефелин, и, кроме того, титанит, титаномagnetит, содалит и относительно редкие арфведсонит, лампрофиллит, катаплеит, лоренцинит, энигматит, ринкит, мурманит и лавенит. Эвдиалиту было посвящено немало работ, из них следует выделить монографию [5], в которой рассмотрены вопросы геохимии, добычи и переработки этого минерала, показано стратегическое значение эвдиалита Кольского полуострова для российской экономики. Оценка стоимости редкоземельных металлов, сосредоточенных в месторождениях Кольского полуострова, представлена в работе [6].

Эвдиалитовый концентрат может быть получен при переработке горных пород Ловозерского щелочного массива, служащих также основным источником другого полиметаллического сырья — лопарита. Он представляет собой ценное полиметаллическое сырье, суммарное содержание редких элементов в котором достигает 14 %. Наличие в эвдиалите большого количества примесей (прежде

всего кремнезема и щелочных элементов), а также урана и тория усложняет разработку эффективной комплексной технологии переработки, которая должна минимизировать количество образующихся твердых и жидких отходов. Тем не менее, по сравнению с лопаритовым и перовскитовым концентратами, этот минерал и сопутствующие ему породы выгодно отличаются относительно низкой радиоактивностью [7].

При переработке эвдиалитового концентрата особое внимание должно уделяться утилизации главных примесных компонентов — кремнезема и щелочных металлов, в противном случае количество образующихся отходов будет сопоставимо с количеством перерабатываемого концентрата [4, 8]. Отличительной особенностью описанных в этом обзоре способов является возможность отделения кремния на стадии разложения, что позволяет существенно расширить круг сырьевых источников для редких металлов. В то же время недостатком кислотных и солевых методов является необходимость использования дополнительных технологических стадий глубокой очистки от примесей, выщелачиваемых в продуктивные растворы вместе с ценными редкими элементами. Кроме того, существует еще одно ограничение использования кислотных методов, а именно трудности в организации замкнутых схем с рекуперацией кислот в технологической цепочке и их возвратом на начальные стадии процесса [9–11].

Исследования по разработке технологий переработки отечественного эвдиалитового концентрата были начаты в нашей стране еще в 1930-х гг. В последние годы интерес к эвдиалиту усилился в значительной степени из-за того, что сумма содержащихся в нем РЗЭ обогащена иттрием и ценными среднетяжелыми лантаноидами, в которых нуждается Россия [7, 12–16].

На технологию переработки эвдиалита влияет вещественный состав его концентрата, в частности, необходимо учитывать наличие и процентное содержание в нем таких минералов, как нефелин, полевые шпаты и эгирин [17, 18].

Содержание эвдиалита в концентратах Ловозерского щелочного массива, по разным оценкам, находится в пределах от 10,5 до 23,9 % [19, 20].

При получении эвдиалитового концентрата из руды используют такие методы, как флотация, магнитная и электрическая сепарация, в меньшей степени — гравитационные методы, что связано с близкой плотностью эвдиалита и всегда сопутствующего ему эгирина [21–28]. Сравнительный анализ методов обогащения эвдиалитовых руд дан в работах [5, 29].

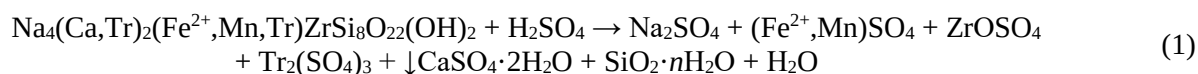
Переработка эвдиалитового концентрата осложняется тем, что она должна иметь комплексный характер, не допуская потерь ценных компонентов [30], но из-за большой разницы в поведении химических элементов, входящих в состав эвдиалита, это условие соблюдается далеко не всегда, так как полнота извлечения некоторых из них достигается, как правило, за счет потерь других.

Краткое описание эвдиалита и руд основных эвдиалитовых месторождений в мире приведено в работе [31], в ней также проанализирован и обобщен опыт зарубежных исследований по разработке технологий обогащения эвдиалитовых руд и гидрометаллургической переработке эвдиалитовых концентратов.

При разработке технологий переработки эвдиалитового концентрата усилия в основном были направлены на исследование гидрохимических методов с использованием кислотного разложения. В отличие от монацита, бастнезита и ксенотима, эвдиалит хорошо растворяется в различных минеральных кислотах в широком диапазоне их концентраций и температур [31]. Наибольший интерес вызывает сернокислотное разложение [32–35], поскольку серная кислота является дешевым, малолетучим соединением, а природоохранное законодательство допускает достаточно высокое содержание сульфат-иона в сточных водах.

Сернокислотное разложение эвдиалита

Разложение эвдиалита серной кислотой может быть описано следующей схемой [34]:



При сернокислотном вскрытии содержащиеся в составе эвдиалитовых руд эгирин, лопарит и полевые шпаты не взаимодействуют с H_2SO_4 , попадая в твердый остаток на основе кремнезема, при этом в остатке содержатся сульфаты кальция, стронция и бария, а также образующиеся при взаимодействии сульфатов редкоземельных элементов цериевой группы и сульфата натрия малорастворимые сульфаты $\text{NaTr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, с которыми изоморфно сокристаллизуется основная часть тория и часть лантанидов иттриевой группы. Эффективная удельная радиоактивность ($A_{\text{эфф}}$) кремнеземного остатка может превышать 0,74 кБк/кг, лишь $\leq 40\%$ $A_{\text{эфф}}$ определяется попадающим в остаток лопарита торием. До проведения специальных исследований [36] полагали, что эвдиалит нерадиоактивен, а радиоактивность эвдиалитового концентрата определяется присутствием лопарита, который в использовавшихся методах гидрохимической переработки не разлагается. Оказалось, что основная часть содержащихся в концентрате радионуклидов с лопаритом не связана и легко переходит в технологические растворы [37].

В ранних работах при сернокислотном вскрытии эвдиалитового концентрата получали кремнезем в виде геля, а извлечение циркония не превышало 78 % [32, 33]. В дальнейшем были найдены решения, при которых удавалось получить достаточно легко фильтрующийся кремнезем [34, 35]. Расход серной кислоты при вскрытии эвдиалита составляет до 200 % от стехиометрически необходимого. В этих условиях степень извлечения циркония достигает 84 %, но редкоземельные элементы преимущественно остаются в кремнеземном остатке в виде малорастворимых двойных сульфатов с натрием и сокристаллизованных с ними сульфатов лантаноидов средней и иттриевой групп, а также не разлагавшегося лопарита.

В литературных источниках приведены результаты исследований по разработке комплексной технологии с сернокислотным вскрытием эвдиалитового концентрата. Определено влияние на скорость фильтрации реакционных пульп, а также на влажность нерастворимого остатка после кислотного разложения таких факторов, как температура, концентрация и расход серной кислоты. Исследованы процессы промывки нерастворимого остатка и найдены условия, позволяющие разделить редкоземельные металлы, Zr и Nb на этапе сернокислотного вскрытия, установлено распределение целевых компонентов между жидкой и твердой фазами. Изучен процесс экстракционного выделения Zr и других редких металлов из технологических растворов. Авторами [34, 36] показано, что на эффективность процесса разложения эвдиалитового концентрата существенное влияние оказывает содержание в растворах свободной H_2SO_4 . Разработан метод выделения кремнезема из нерастворимого остатка при сернокислотном разложении эвдиалитового концентрата. На основании проведенных исследований установлены оптимальные технологические параметры основных стадий и разработана принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата.

Авторы [38] рассмотрели вскрытие эвдиалита серной кислотой в автоклаве. Несмотря на большую степень извлечения ценных компонентов, этот метод обременен сложностью аппаратного оформления и высокой удельной стоимостью затрат на реализацию.

В работе [32] к раствору 30 %-й серной кислоты при вскрытии эвдиалита дополнительно вводили сульфат аммония, преобразованный кремнегель высушивали при 170–200 °С с повторным выщелачиванием. Было установлено, что сульфат аммония ухудшает выход циркония до 80,9 %, но существенно улучшает выщелачивание РЗЭ (с 75 до 90 %). При выделении циркония из растворов сернокислотного выщелачивания эвдиалита использовали способ дробного осаждения [33]. Полученный продукт не соответствовал критериям химической чистоты из-за примеси железа и нуждался в повторном аффинаже [39].

Для совместного выделения из эвдиалита циркония и ниобия в 30 %-й раствор серной кислоты при его выщелачивании вводили пероксид водорода, образующийся гель сушили и растирали, после чего выщелачивали слабым раствором пероксида водорода повторно [40]. После отделения кека, содержащего кремнезем, продукт осаждали сульфатом натрия, имеющего в составе около 20 % ниобия и 80 % циркония.

Совместное выделение циркония, ниобия и редкоземельных металлов из эвдиалита сернокислотным методом было рассмотрено также в работе [41]. Серную кислоту брали в соотношении 110 % ко всем

извлекаемым компонентам. Авторы работы отметили, что в растворе при концентрации кислоты от 30 до 50 % происходит сильный разогрев реакционной смеси с почти полным выкипанием воды, а продуктом является сухая масса, удобная для выщелачивания. Однако при концентрации 70 % и выше серная кислота вскрывает эвдиалитовый концентрат не полностью, а полученная пульпа загустевает лишь частично. При низких концентрациях кислоты испарения воды не происходит, реакция идет намного медленнее, температура не поднимается выше 78 °С.

В ряде исследований процессы кислотной переработки эвдиалитовых концентратов, в которых получается сухой продукт за счет строго дозирования как кислоты, так и содержащейся в ней воды, получили название сухого или маловодного разложения / маловодной «разварки» (fuming) [31]. Метод направлен на решение главной технологической проблемы переработки эвдиалитового концентрата — образования труднофильтруемых силикатных гелей в процессе кислотного вскрытия. Показано [32], что процесс маловодной разварки для решения этой проблемы наиболее эффективен.

В работе [42] изучена растворимость соединений, образующихся в системе $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при концентрации 10 мас. % H_2SO_4 в изотермических условиях 25 °С при постоянном содержании растворителя ($\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4$) 60 мас. %. В этом концентрационном разрезе H_2SO_4 равновесные твердые фазы представлены соединениями: $\text{K}_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Zr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{Zr}(\text{SO}_4)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Выделенные соединения изучены методами рентгенофазового, кристаллооптического, термографического анализа и ИК-спектроскопии. Установлено значительное снижение растворимости соединений сульфатов калия и циркония по сравнению с соединениями натрия и циркония. Авторами [43], которые занимались эвдиалитами Гренландии, был разработан метод селективного отделения циркония от основных примесных элементов Al (III) и Fe (III) на стадии осаждения в сернокислотных средах при порционном введении хлорида кальция в количестве до 120 г на 1 л выщелоченного раствора (рН раствора до 1,6 и температура 75 °С). В таких условиях возможно получить осадок в виде $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ с выходом более 96 %, содержащий до 34 % циркония и 0,59 % гафния, в то время как количество алюминия и железа в осадке не представительно.

Кинетика растворения эвдиалита в разбавленной серной кислоте изучена в работах [44, 45]. Согласно этим исследованиям, основанным на определении скорости накопления в растворе циркония, натрия и кремния, растворение эвдиалита в серной кислоте протекает в кинетической области.

Во избежание образования осадков кремнезема эвдиалитовый концентрат предложено разлагать 30–40 %-й серной кислотой при температуре 80–120 °С и расходе кислоты 125–200 % по отношению к стехиометрии путем постепенной загрузки концентрата в кислоту в течение 3–5 ч. Перед разложением эвдиалитового концентрата авторы [46] рекомендуют вводить в кислоту затравку, содержащую аморфный диоксид кремния, в количестве 10–20 % от массы концентрата. Из кремнеземсодержащего остатка сначала выщелачивается цирконий с расходом воды 2,5–3,5 л на 1 кг концентрата, а затем РЗЭ с расходом воды 10–20 л на 1 кг концентрата. Из раствора цирконий извлекали либо экстракцией смесью, содержащей 28–32 мас. % триоктиламина, 18–21 мас. % *n*-октанола, остальное — керосин, при О:В = 0,9–1,1:1, либо кристаллизацией упаренного раствора с добавлением концентрированной серной кислоты до ее концентрации в упаренном растворе 30–40 %. Диоксид кремния выделяли из кремнеземсодержащего остатка. Извлечение циркония в соответствующие продукты достигало 84,3 %, РЗЭ — 56,2 % [46].

Сернокислотная «сухая» обработка пульпы эвдиалитового концентрата часто встречается как технологический прием для избегания образования кремнезема. В работе [47] описан способ «сухого» разложения пульпы эвдиалитового концентрата и последующего выщелачивания циркония и других редких металлов при его контакте с серной кислотой с исходной концентрацией 12 моль/л при комнатной температуре. «Сухая» обработка минеральной суспензии предотвращает образование силикагеля и обеспечивает достаточно хорошую фильтруемость производимого раствора, содержащего РЗЭ. В этом случае достигается извлечение до 90 % таких редкоземельных элементов, как La, Ce, Nd и Y. После фильтрации проводится повторное истирание, обесшламливание и двухэтапная магнитная сепарация, которые приводят к образованию концентратов Zr, Nb и Hf из эвдиалитовой руды. В другом способе [48] комплексной переработки эвдиалитового концентрата, включающего «сухую» обработку

серной кислотой, редкие металлы распределяются в фазах иначе. Сначала рассмотрим описанные стадии предложенного способа [48]: обогащенный концентрат эвдиалита приводят в контакт с концентрированной серной кислотой, полученную пульпу промывают раствором сульфата натрия с переводом в раствор циркония, алюминия, железа, марганца и натрия, при этом образуется хорошо фильтрующийся осадок. На следующей стадии отделяют нерастворимый остаток, содержащий РЗЭ, а также выделяют из продукционного раствора алюминий в виде квасцов. Нейтрализация полученного раствора гидроксидом или карбонатом натрия приводит к выделению циркония. После выделения циркония к раствору добавляют NaOH до pH 8,5–9 и отделяют гидроксиды железа и марганца. Затем раствор упаривают до 20–30 % содержания сульфата натрия, охлаждают до 10–20 °С и отделяют осадок сульфата натрия. Из нерастворимого остатка выделяют РЗЭ конверсией сульфатов катионов лантанидов в их нитраты и хлориды. После выделения сульфата натрия отработанный раствор используют для разбавления пульпы. Разработанные способы [47, 48] позволяют получить ценные компоненты в виде концентратов циркония, алюминия, марганца и РЗЭ.

Исследовано влияние концентрации серной кислоты в интервале от 10 до 94 % на эффективность выщелачивания циркония, ниобия, редкоземельных элементов и кремния из эвдиалитового концентрата [49]. Оптимальное извлечение циркония и его очистка от кремния достигаются при использовании серной кислоты (концентрация 40–60 %) с получением обезвоженного сульфатного продукта и с последующей водной промывкой, при этом основное количество редкоземельных элементов концентрируется в осадке. В процессе выщелачивания также было изучено влияние концентрации сульфата аммония на эффективность извлечения ниобия и марганца в сернокислотной среде. Дополнительное введение 60 % сульфата аммония от массы концентрата в 50 %-м растворе серной кислоты приводит к увеличению степени извлечения циркония, ниобия и марганца до 95 %. После процесса выщелачивания получаемый раствор полностью очищен от примесей кремния и алюминия и может быть использован для извлечения марганца, циркония и ниобия. Установленный режим сульфатизации эвдиалитового концентрата позволяет сконцентрировать 90 % редкоземельных элементов в кремнеземистом осадке с последующим их извлечением [50].

Известные методы сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата имеют следующие основные недостатки — большой расход серной кислоты и, как следствие, образование повышенного количества соледержащих жидких отходов, утилизация которых не разработана. Существенным недостатком традиционного сернокислотного вскрытия является и перераспределение редкоземельных элементов между раствором и кремнеземным остатком, что затрудняет их выделение. Кроме того, отсутствует информация о распределении радионуклидов в жидких и твердых отходах. В связи с этим актуальны исследования, направленные на снижение расхода серной кислоты и повышение извлечения редких элементов и комплексности использования сырья. Часто для повышения эффективности извлечения циркония в раствор (до 94 %) в сернокислотный раствор вводили фторид натрия в количестве, обеспечивающем соотношение $F/Zr \geq 3$ [26].

Метод сорбционной конверсии [7, 8, 35, 51–53] переработки эвдиалитового рудного концентрата основан на применении растворов кислот относительно малой концентрации (до 2 мас. %), а также кислотного сорбента (сульфокатионита) и раствора минеральной кислоты (концентрация кислоты в нем недостаточна для удержания всего количества компонентов, которое может быть выщелочено из разлагающихся кислотами минералов). Эта концентрация кислоты обеспечивает, хотя и в малой степени, переход в раствор катионов металлов [53].

Зависимости извлечения из эвдиалита кремния, циркония, ниобия и редкоземельных элементов от концентрации серной кислоты приведены в работе [54]. Интересно отметить, что максимальное извлечение циркония и ниобия соответствует двум концентрациям серной кислоты — 15 и 50 %, тогда как в промежутке между этими концентрациями, а также при более низких и более высоких содержаниях степень извлечения этих металлов значительно ниже. Редкоземельные металлы и кремний намного эффективнее извлекаются в раствор разбавленными растворами серной кислоты (20 % и менее).

Совместное выделение из эвдиалита циркония и ниобия описано также в научных статьях [55, 56], где отмечено, что степень извлечения ниобия может составлять 97 %, если использовать

50 %-ю серную кислоту и поднять температуру до 180–230 °С, обеспечив выдержку от 120 до 240 мин. В раствор при этом выделяется также и цирконий, тогда как РЗЭ остаются в нерастворимом остатке.

Более чем 98 % циркония удалось извлечь серной кислотой из эвдиалита авторам работы [57]. Концентрация кислоты при этом составляла 4 моль/л, продолжительность вскрытия — 60 мин, отношение объемов жидкого к твердому — 25:1.

В качестве оптимального варианта для растворения эвдиалита назван [58, 59] 6 моль/л раствор серной кислоты. Авторам [58, 59] удалось одновременно достичь извлечения из эвдиалита 75 % Zr, 60 % Nb и 45 % Ti за одну стадию, а при сочетании с промывкой эти величины составили 90, 90 и 50 % соответственно, РЗЭ иттриевой группы при этом экстрагируются на 55 %, а церий всего на 30 %.

Во избежание гелеобразования в пульпе вскрытие эвдиалитового концентрата проводили в несколько приемов [60]. Сначала его обрабатывали при температуре 90 °С с перемешиванием 80%-й серной кислотой, взятой с небольшим избытком, после чего ее разбавляли водой. Редкоземельные элементы переводили в осадок с помощью сульфатов щелочных металлов или аммония. Извлечение РЗМ из осадка проводили растворами хлорида или нитрата кальция либо путем перевода его в карбонатную форму с последующей обработкой азотной кислотой, что нашло отражение в патенте [61]. Принципиальная схема переработки эвдиалитового концентрата этим методом с подробным, хотя и несколько противоречивым описанием процессов представлена в работах [62, 63].

Как было указано выше, степень извлечения ценных компонентов из эвдиалитового концентрата можно увеличить, добавляя в серную кислоту фториды или фторсиликаты. В первую очередь это относится к цирконию, который образует с фторид-ионом прочные и хорошо растворимые комплексы, кроме того, добавка фторида натрия повышает фильтруемость пульп после выщелачивания. Авторы изобретения [64] утверждают, что в присутствии фторида повышается растворимость иттриевой группы РЗЭ, тогда как цериевые лантаноиды в раствор практически не переходят.

В перспективе освоения месторождений эвдиалита в Швеции и Гренландии был проведен ряд исследований по так называемому «сухому выщелачиванию», при котором использовали растворы как серной, так и соляной кислоты с концентрацией 2–10 моль/л [65, 66]. В рамках этих работ в нагретый до 100 °С эвдиалитовый концентрат добавляли небольшими порциями кислоту, добиваясь образования рыхлой массы. После обработки этой массы водой в обоих случаях получали высокое извлечение РЗМ (выше 90 %), но цирконий при этом извлекался лишь частично (на 55 и 15 % соответственно).

Для комплексной переработки эвдиалитового концентрата месторождения Норра Карр были опробованы и сопоставлены три типа выщелачивания [67, 68]. Традиционное выщелачивание эвдиалита 1 моль/л серной кислотой с нейтрализацией пульпы сопровождалось образованием трудно отделяемого геля, но суммарная степень извлечения всех редких металлов из него составила 86 %. Быстрое выщелачивание серной кислотой позволило избежать гелеобразования, но уменьшило степень извлечения. Третий метод заключался в длительной (около суток) обработке концентрата концентрированной серной кислотой при 110 °С, после которой полученную массу прокаливали при 650–850 °С в течение 30–240 мин. Сульфаты циркония, гафния, ниобия, алюминия и железа при этом разлагались, образуя нерастворимые в воде формы, а РЗЭ и марганец оставались в форме сульфатов и легко выщелачивались водой. Таким образом, результат по третьему варианту выщелачивания оказался хуже, чем в двух предыдущих случаях.

Комплексная переработка эвдиалитового концентрата, предложенная в [34] и защищенная патентом [46], предусматривает, помимо извлечения редких металлов, также производство продукта, содержащего кремнезем и сульфат кальция (до 19 %), который востребован в качестве флюса в литейном производстве, при производстве ядохимикатов и в других отраслях промышленности.

Для повышения степени выделения ценных компонентов из эвдиалитов Гренландии авторы [69] последовательно обрабатывали концентрат сначала соляной кислотой, с помощью которой в раствор выделялись все РЗЭ, затем серной кислотой — для выделения остальных редких металлов. Наилучшие результаты получаются в тех условиях, если после сернокислотного вскрытия «сухим методом» эвдиалитовый концентрат обработать слабым раствором пероксида водорода в воде.

Методом сорбционной конверсии исследовано разложение эвдиалитового концентрата в растворе 2 мас. % серной кислоты. Установлено, что характер процесса разложения сильно зависит от температуры: при 80 °С образуется кремнегель, а при 20 °С — кремнезоль. Проведение процесса в режиме, обеспечивающем образование кремнезоля, способствовало возрастанию поглощения сорбентом циркония с 52,5 до 89,4 %, гафния с 60,1 до 89,2 %, ниобия с 7,4 до 85,1 %, тантала с 0 до 67,1 %, титана с 27,6 до 80 %, при обеспечении извлечения редкоземельных элементов — 82,9 %, в том числе лантанидов иттриевой и средней групп — до 86–89 %. Значительное увеличение поглощения сорбентом редких элементов IV и V групп при 20 °С по сравнению с результатами, полученными при 80 °С, по-видимому, обусловлено образованием при разложении эвдиалита кремнезоля при одновременном уменьшении гидролиза катионов указанных элементов. Снижение гидролиза катионов этих металлов способствует повышению эффективности их выщелачивания, снижению захвата кремнегелем, а также исключению перехода в несорбируемые формы. Как следствие, уменьшается их содержание в остатке не вскрытых минералов и в кремнегеле, а также их потери с маточным раствором. При сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата (по сравнению с традиционными подходами) в 3–5 раз снижается расход кислоты, а следовательно, и количество подлежащих утилизации жидких отходов, уменьшаются эффективная удельная радиоактивность кремнеземного остатка и расход энергоресурсов [35].

Вскрытие эвдиалита соляной и азотными кислотами

Наряду с применением серной кислоты для перевода циркония и редкоземельных элементов в раствор при разложении эвдиалитового концентрата возможно также использование кислот — азотной или соляной. В работе [70] исследовали влияние азотной, серной и соляной кислот на морфологию, элементный состав, структурно-химические преобразования поверхности минералов и эффективность процесса выщелачивания элементов из эвдиалитового концентрата с помощью комплекса современных методов анализа. Методом ИК-спектроскопии изучено влияние серной, азотной и соляной кислот на поверхность частиц эвдиалита. ИК-спектры эвдиалита в исходном состоянии и после контакта с растворами этих кислот приведены на рис. 1.

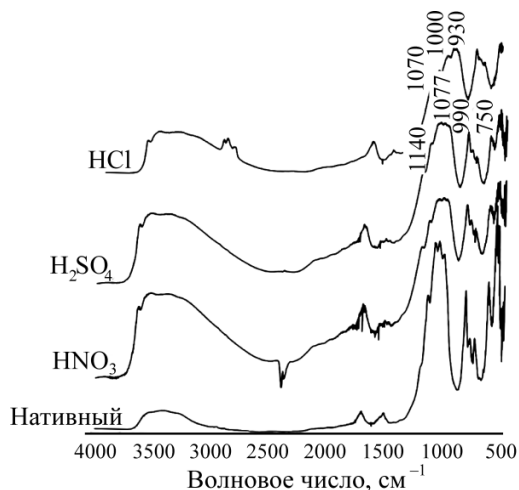


Рис. 1. ИК-спектры эвдиалита в исходном состоянии и после контакта с кислотами [70]

Fig. 1. IR spectra of eudialyte in the initial state and after contact with acids [70]

При анализе полученных спектральных данных выявлено, что максимальное модифицирующее воздействие на структурно-химические свойства поверхности эвдиалита оказывает раствор соляной кислоты, которое проявляется в изменении и развитии профиля спектральной кривой в области валентных колебаний связей Si-O-Si в структуре минерала (800–1350 см⁻¹). При воздействии раствора соляной кислоты на образец эвдиалита наблюдается изменение симметрии полосы: плечо при 1130 см⁻¹, идентифицируемое в спектре исходного образца, трансформируется в отчетливую полосу при 1140 см⁻¹, кроме того, исчезают максимумы 975 и 1020 см⁻¹, появляется широкая полоса при 1000 см⁻¹. Как видно из приведенных спектров (рис. 1), водные растворы серной и азотной кислот в меньшей степени оказывают влияние на поверхность эвдиалита: спектральная кривая валентных колебаний связи Si-O-Si сохраняет свою симметрию. Максимальное разрушающее воздействие на поверхность эвдиалита оказывают растворы соляной и серной кислот [70]. Сопоставимые результаты были

получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии процессов разрушения поверхности эвдиалита при выщелачивании катионов в раствор. При анализе количественных характеристик процесса выщелачивания катионов из эвдиалитового концентрата выявлена эффективность кислот

в ряду $\text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$. При воздействии соляной и серной кислот на поверхность эвдиалита наблюдается серия глубоких, вертикальных, параллельно ориентированных трещин, обусловленных преобладанием нормальной скорости растворения. В случае азотной кислоты доминирует тангенциальный (послойный) механизм растворения поверхности эвдиалита. Специфические особенности в характере и степени растворения эвдиалита оказывают влияние на эффективность выщелачивания катионов с поверхности минерала. Серная кислота обеспечивает наиболее интенсивное растворение эвдиалитового концентрата (76 % от исходной массы), максимальное извлечение Zr (91,5 %) и редкоземельных металлов (82,4 %) в раствор в сравнении с азотной и соляной кислотами. Однако использование серной кислоты приводит к формированию максимального количества силикатного геля (63 %), что приводит к высоким потерям редкоземельных металлов (85,1 %) осаждающимися в продукционном растворе фазами сульфатов. Применение азотной и соляной кислот позволяет значительно сократить потери редкоземельных металлов в 1,5–3,8 раза, до 55,6 и 22,5 % соответственно. Дополнительное ультразвуковое воздействие при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной кислотой повышает извлечение Zr на 8,5 %, редкоземельных металлов — на 4,3 % при снижении их потерь с силикатным гелем примерно на 21 % [26].

Как показано в работе [71], при интенсификации процесса выщелачивания циркония и других металлов из эвдиалитового концентрата в азотнокислой среде вследствие ультразвукового воздействия при концентрации азотной кислоты 450 г/л и температуре минеральной суспензии 80 °C степень извлечения Zr достигает 91 %, редкоземельных элементов — до 81 %. По мнению авторов, дальнейшее повышение извлечения не представляется целесообразным из-за присутствия в эвдиалитовом концентрате минеральных примесей (лопарит, эгирин), практически нерастворимых в азотной кислоте, но содержащих значимое количество РЗМ, для извлечения которых необходима разработка новых эффективных экономически целесообразных процессов. Кроме того, авторами [71] экспериментально подтверждено, что комбинирование ультразвуковых и термических воздействий на пульпу в процессе выщелачивания приводит к снижению температуры и продолжительности процесса при более высоких показателях извлечения Zr и РЗЭ в продукционный раствор в сравнении со стандартной схемой кислотного выщелачивания.

В работе [72] исследован кремнеземистый гель, получаемый при разложении азотной и соляной кислотами пробы эвдиалита и нефелина, обогащенной эвдиалитом на 72 %. Авторами изучены ионообменные свойства геля и обнаружен слабоселективный характер сорбции металлов. Гель захватывает большую часть катионов лантаноидов легкой группы, иттрия и циркония из продуктивного раствора. Аналогичные гели образуются в качестве промежуточных продуктов различных природных процессов и фиксируются новообразованиями опала, иногда содержащего заметные концентрации примесных элементов. В случае оформления процесса выщелачивания кучным способом при выпадении кремнеземистых гелей на пути миграции низкотемпературных растворов их сорбционные свойства могут быть эффективным механизмом локального перераспределения элементов в объеме, что способствует получению концентратов элементов в процессе кучного выщелачивания.

Наряду с исследованиями в России интерес к разработке технологии переработки эвдиалитового концентрата не ослабевает и за рубежом, в особенности в последние 10–20 лет, что связано как с преобладанием в нем более востребованной среднетяжелой группы РЗЭ, так и с расширением потенциально доступной минерально-сырьевой базы, в частности, за счет проектов по разработке гренландского (месторождение Танбриз (Tanbreez)), шведского (месторождение Норра-Керр (Norra Kärr)) эвдиалитовых концентратов и австралийского редкоземельно-циркониевого (месторождения Тунги (Toongi)) [73–78]. Известны также месторождения эвдиалита Даббо (Dubbo), Австралия, и Кипава (Kipawa), Канада [79].

В рамках проекта EURARE, посвященного переработке эвдиалитовых концентратов из Гренландии и Швеции (Норра-Керр), был разработан способ «сухого» разложения эвдиалитового концентрата соляной кислотой [80–82]. В предложенном способе [82], как и в случае с серной кислотой, подавляется образование кремнезема и достигается хорошая фильтруемость продукционного раствора. Контактное минеральное пульпы с концентрированной соляной кислотой (10 моль/л) и следующее

за этим водное выщелачивание обработанного эвдиалита позволяет извлечь в раствор редкоземельные элементы и другие ценные компоненты практически на 90 %, избегая при этом образования геля. При регулировании pH до ~4,0 карбонатом кальция из продукционного в виде гидроксидов выделены катионы циркония, алюминия и железа с выходами 99,1, 90,0 и 53,1 % соответственно, с потерей при осаждении приблизительно 2,1 % РЗЭ (рис. 2).

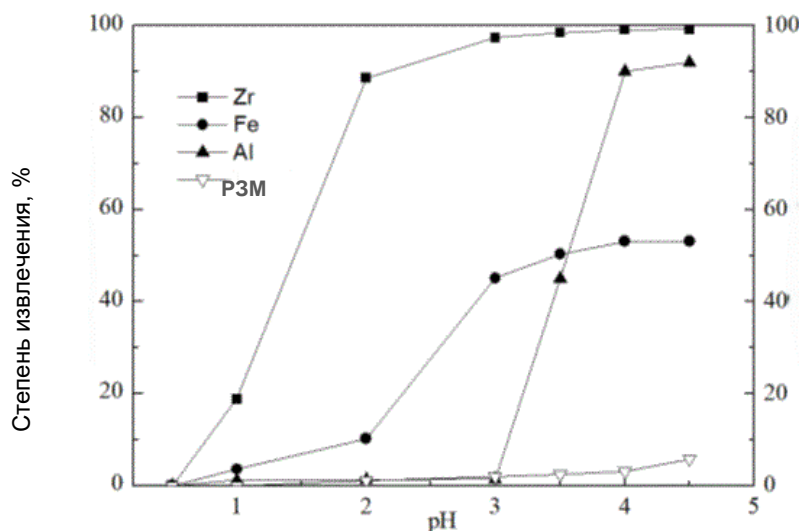


Рис. 2. Влияние pH на осаждение гидроксидов циркония, алюминия, железа и РЗЭ [77]
Fig. 2. Effect of pH on precipitation of zirconium, aluminum, iron, and REE hydroxides [77]

Описанный способ был апробирован на пилотной установке с производительностью до 6 кг эвдиалитового концентрата в 40 мин. Исходя из опыта масштабирования были предложены рекомендации для будущего промышленного применения этого способа переработки эвдиалитового концентрата. В результате конечным продуктом является концентрат карбонатов РЗЭ, содержащий 30,0 % общего количества РЗЭ, при этом выход РЗЭ из рудного концентрата составил 85,5 % [82].

Выбор солянокислотной среды для разложения эвдиалитового концентрата связан в первую очередь с вероятностью перевода в раствор ниобия и тантала, трудно выщелачивавшихся серноокислыми растворами. Технологическая схема [83] включает следующие операции:

1. Химическая очистка от нефелина путем обработки эвдиалитового концентрата разбавленными растворами соляной кислоты.

2. Солянокислотное разложение концентрата 2–3-кратным избытком концентрированной HCl в режиме постоянной загрузки.

3. Разделение фильтрацией кремнеземного остатка и растворов с промывкой осадков, при этом извлечение компонентов в раствор составляет, %: ZrO_2 — 75–80; $\Sigma PZЭ$ — менее 95; Nb_2O_5 — 47–53; SrO — 85–90; MnO — 85–95; TiO_2 — 70–85; Al_2O_3 — 75–80; CaO — 85–90; Na_2O — 65–80; K_2O — 35–40.

4. Охлаждение полученных растворов и кристаллизация из них смеси оксихлорида циркония и хлорида натрия за счет высаливающего действия соляной кислоты.

5. Насыщение газообразным HCl части маточного раствора от кристаллизации солей до требуемой концентрации и возврат его на выщелачивание новых порций эвдиалита. Многократный оборот растворов позволяет резко повысить содержание в них ниобия и редкоземельных элементов, что значительно упрощает их дальнейшее извлечение.

6. Промывка и перекристаллизация смеси $ZrOCl_2$ и NaCl, после чего методом термогидролиза из нее выделяют оксид циркония, содержащий в качестве примесей, %: Mn — 0,03; Mg — менее 0,003; Fe — менее 0,01; Al — 0,03; Ti — 0,01; Cu — 0,001; Ni — 0,003; Ca — менее 0,02; Sr — менее 0,01; Cr — менее 0,003; Si — менее 0,1.

7. Экстракционное извлечение титана, ниобия и железа из растворов после выделения $ZrOCl_2$ и $NaCl$.

8. Экстракционное выделение остаточного циркония из рафината, полученного после отделения титана, ниобия и железа.

9. После отделения остаточного циркония из растворов выделяют хлорид стронция, который обработкой раствором соды конвертируется в карбонат стронция, содержащий до 20 г/л суммы редких земель, которые после этого извлекают методом экстракции.

10. Из рафинатов, полученных после экстракции редкоземельных элементов, путем нейтрализации выделяют марганцевый продукт.

11. Кремнеземный остаток от выщелачивания эвдиалитового концентрата гравитационными методами делят на три фракции.

12. Из минерального остатка после отделения растворов жидкого стекла, состоящего из эгирина, полевых шпатов, недоразложенного эвдиалита, лопарита, методами магнитной и электрической сепарации выделяют концентраты этих минералов. Для повышения извлечения циркония содержащий эвдиалит остаток может быть подвергнут вторичной кислотной обработке.

Предложенная технология проверена на пилотной установке по всем стадиям процесса, с получением товарных продуктов. При отработке технологии было переработано около 500 кг эвдиалитового концентрата [83]. Очень близкая схема комплексной солянокислой переработки эвдиалитового сырья предложена в [84].

Еще одна схема глубокой комплексной переработки эвдиалитового концентрата с помощью соляной кислоты предложена в исследовании [11], в нем описана технология, по которой, помимо Zr , Hf , Nb , Ta и РЗМ, предполагалось получать продукты на основе стронция и марганца, производить два типа кремнезема и натрий-кальциевый облебенитель. Здесь также была предусмотрена регенерация соляной кислоты и щелочи.

На солянокислотное вскрытие эвдиалитового концентрата благоприятно влияет его механоактивация [85].

Перевод циркония и редкоземельных элементов из эвдиалитового концентрата в производственный раствор возможен и при использовании азотной кислоты. Предложено проводить разложение эвдиалитового концентрата 35–60 %-й HNO_3 (расход — 90–110 % от стехиометрического количества) с получением геля, который подвергают термической обработке в автоклавных условиях при 175–250 °С в течение 1–4 ч с одновременным переходом в раствор части кислоты в результате термогидролиза соединений циркония и полуторных оксидов. Гель выщелачивают водой с получением содержащего свободную кислоту раствора РЗЭ, а соединения циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрого гравитационного сепарирования, которое осуществляется суспендированием нерастворимого остатка в воде при соотношении Т:Ж, равном 1:5–6, отстаивания суспензии в течение 3–5 мин, декантации осветленной части суспензии, содержащей в твердой фазе соединения циркония, и ее фильтрации [86]. Извлечение циркония составило 71,3–72,3 %, содержание примесей в циркониевом продукте не приводится, но извлечение РЗЭ в раствор достигло 97,3–98,8 %, при этом указывается на то, что в процессе автоклавной обработки эвдиалитового концентрата разлагался и лопарит. Редкоземельные элементы из азотнокислого раствора могут быть извлечены жидкостной экстракцией рядом экстрагентов [86].

Азотнокислотные методы вскрытия эвдиалитового концентрата интересны в первую очередь тем, что получаемый при этом нитрат кальция является ценным побочным продуктом, который востребован на рынке, чего не наблюдается при серно- и солянокислотном вариантах переработки. Кроме того, азотнокислотное вскрытие эвдиалита и сопутствующих ему минералов не сопровождается образованием малорастворимых солей, что выгодно отличает его от сернокислотных методов. Вскрытие эвдиалита азотной кислотой протекает менее эффективно, чем при использовании соляной кислоты [5].

Разработан способ переработки эвдиалитового концентрата, основанный на азотнокислом вскрытии концентрата без дополнительной термической обработки в автоклавах [87]. запатентованный способ обеспечивает высокое извлечение редкоземельных элементов (до 80 %) и циркония (более 90 %) с получением гидроксида циркония, РЗЭ, а также марганца и ниобия. Основные этапы предложенного

метода [87] заключаются в разложении минеральной пульпы в азотной кислоте с получением геля. Полученный гель сушат, с последующим водным выщелачиванием и переводом в раствор РЗЭ, а в нерастворимый осадок — соединений циркония, а также отделение раствора с последующим выделением соединений циркония из осадка. Сушку геля проводили при температуре от 180 до 200 °С. Общее выделение РЗЭ по всем стадиям составило 95,1 %, цирконий в виде гидроксида выделен в осадок на 97,5 %. Объединенный раствор после азотнокислого выщелачивания и промывки осадка нейтрализуют в две стадии: сначала до pH 5–6 — для отделения осадка соединений циркония, а затем до pH 9–11 — для отделения гидроксида марганца. Осадок соединений циркония растворяют в азотной кислоте и направляют в цикл экстракционного разделения циркония и гафния с использованием раствора трибутилфосфата в углеводородном разбавителе для получения особо чистых соединений циркония и гафния. Способ обеспечивает как высокую степень извлечения РЗЭ, так и циркония с гафнием в виде, пригодном для получения особо чистых их соединений. Основным недостатком этого метода — дополнительное введение фторсодержащих соединений в количестве от 4,0 до 4,5 моль фтора на 1 моль циркония по стехиометрии для выделения соединений циркония. Использование в этой схеме переработки токсичного фторид-иона, чье присутствие в сточных водах жестко регламентировано, существенно снижает привлекательность этого метода переработки эвдиалитового концентрата.

Предварительная обработка эвдиалита щелочью

Одним из способов интенсификации процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата является комбинирование щелочного разложения и кислотного выщелачивания для максимального и селективного извлечения кремния в раствор на стадии щелочного разложения и получения более богатого по РЗЭ и цирконию осадка для последующего кислотного выщелачивания [19, 30, 88–92]. Однако вскрытие эвдиалита щелочами происходит менее эффективно, чем кислотами. Так, при его выщелачивании растворами NaOH или KOH с концентрацией 30–50 мас. % за 6 ч при температуре 150 °С и объеме Ж:Т, равном 20:1, максимальное извлечение SiO₂ в раствор составило 32,8 %. Максимальная концентрация SiO₂ в растворе 29,6 г/л была получена при Ж:Т, равном 3,3:1, и концентрации NaOH 50 мас. %, качественное жидкое стекло в качестве ценного попутного продукта при этом получено не было. Твердые остатки после обработки щелочами имели структуру эвдиалита [30]. Извлечение SiO₂ в раствор до 70 отн. % было достигнуто после предварительной интенсивной механохимической обработки эвдиалитового концентрата и выщелачивания в течение 8 ч при температуре 120 °С 40 %-м раствором NaOH при объеме Ж:Т, равном 10:1 [88]. Расчет показал, что максимальное значение силикатного модуля полученного раствора составило 0,068, при этом норма по ГОСТ 13078-81 к жидкому стеклу — не менее 2,3. Вероятно, что выщелачивался кремнезем лишь «внешних» [Si₉O₂₇] кремнекислородных колец, а кремнезем «внутренних» кремнекислородных колец [Si₃O₉] в исследованных условиях в раствор не переходил. Таким образом, эффективного выщелачивания кремнезема не обеспечивает ни механохимическая обработка эвдиалита, ни проведение процесса щелочного выщелачивания в автоклаве.

Для повышения эффективности щелочного разложения эвдиалитового концентрата использовали также УЗ-воздействие на пульпу, приводящее к максимальному выделению силикатного геля с последующим процессом кислотного выщелачивания осадка для перевода циркония и РЗЭ в продукционный раствор [91]. В результате проведенных исследований представлена морфология основных минералов эвдиалитового концентрата и установлены рациональные параметры его щелочного разложения (крупность концентрата — 63 мкм, температура — 130 °С; продолжительность — 6 ч; C_{NaOH} — 40 %, Т:Ж = 1:10), обеспечивающие извлечение кремния в раствор до 22,9 % и, как следствие, снижение потерь ценных компонентов с кремнеземом при последующем кислотном выщелачивании осадка. Наиболее интенсивному разложению подвергаются зерна калиевого полевого шпата, что сопровождается обогащением продуктивного раствора такими элементами, как К, Al и Si. В работе [91] установлена перспективность использования УЗ-воздействий для интенсификации процесса щелочного разложения эвдиалитового концентрата, обеспечивающая идентичное (21,8 %) извлечение кремния в раствор без измельчения исходного эвдиалитового концентрата. Предварительное щелочное

разложение эвдиалитового концентрата при последующем кислотном выщелачивании осадка обеспечивает снижение объема кремнезема в продукционном растворе в 1,1–1,4 раза в сравнении с обычным кислотным выщелачиванием и повышение общего извлечения Zr с 76,9 до 86,1 и 90,8 %, РЗЭ — с 79,6 до 88,5 и 92,6 % для соляной и азотной кислот соответственно. Термодинамика процесса щелочного вскрытия эвдиалита приведена в [93].

Таким образом, щелочное вскрытие эвдиалитового концентрата эффективно протекает только при наличии дополнительных мер в виде его механоактивации или ультразвуковой обработки.

Альтернативные методы гидрометаллургической переработки эвдиалита

Наряду с химическим выщелачиванием РЗЭ и других ценных компонентов из эвдиалитового концентрата проводили также исследования биовыщелачивания с использованием мезофильных культур, а также умеренно термо- и ацидофильных, литоавтотрофных и органогетеротрофных бактерий, продуцирующих глюконовую кислоту [94]. Биовыщелачивание для извлечения РЗЭ из этих концентратов (Норра-Керр, Швеция) с культурами проводились во встряхиваемых колбах или в биореакторах объемом 2 л с контролируемым уровнем pH при температуре 30 или 42 °С. Элементарная сера и глюкоза служили субстратом для авто- и гетеротрофов соответственно. Для оценки эффективности биовыщелачивания эксперименты проводились без бактерий при том же pH серной и глюконовой кислотой. Полученные результаты не показали существенных различий в извлечении РЗЭ между химическими и биологическими экспериментами в тех же условиях (pH, температура, концентрация серной или глюконовой кислоты), они также указывают на то, что биовыщелачивание на самом деле было кислотным выщелачиванием, основанным на ферментативном окислении элементарной серы до серной кислоты — в случае автотрофов и производстве глюконовой кислоты из глюкозы в случае — гетеротрофов. Количество извлеченных РЗЭ увеличивалось с уменьшением pH. Мезофилы, по сравнению с умеренными термофилами, не показали существенных различий. Максимальная эффективность извлечения отдельных редкоземельных элементов при такой переработке эвдиалитового концентрата составила примерно 70 % [94].

Для вскрытия эвдиалитового концентрата авторы работы [95] использовали лимонную кислоту, таким образом они пытались избавиться от большого количества стоков, содержащих минеральные кислоты, в других методах гидрометаллургической переработки, в частности затрат извести на их нейтрализацию. Лимонная кислота не токсична и на окружающую среду не оказывает отрицательного влияния. К ее достоинствам как реагента для переработки эвдиалита относится и то, что ее растворы слабо выщелачивают кремнезем, при этом хорошо переводят в растворимую форму РЗЭ. Процессы извлечения РЗЭ из цитратных растворов довольно хорошо апробированы. Однако и при использовании лимонной кислоты не удается избежать блокировки зерен концентрата гелеобразными осадками, содержащими кремний и цирконий, что препятствует полноте извлечения ценных компонентов и нивелирует все ее преимущества по отношению к более дешевым минеральным кислотам. В связи с этим вряд ли стоит ожидать какого-либо развития этих методов.

Интересны варианты переработки эвдиалитового концентрата, при которых удалось избежать гелеобразования и которые связаны с использованием для его выщелачивания 100 %-го трибутилфосфата, насыщенного азотной или соляной кислотами [96, 97]. Процессы характеризуются низкой скоростью, но могут быть интенсифицированы с помощью предварительной механоактивации концентрата. Поскольку трибутилфосфат является сильным комплексообразователем, его участие в процессе выщелачивания за одну стадию позволяет извлечь РЗЭ практически на 100 % (при использовании азотной кислоты) либо на 65–66 % (при использовании соляной кислоты) без образования геля. Однако при использовании этих методов теряется до 50 % циркония, что недопустимо при комплексной переработке сырья.

Как видим, все гидрохимические методы переработки эвдиалитового концентрата имеют низкую степень использования компонентов и, как следствие, приводят к образованию большого количества твердых и жидких отходов. В связи с этим необходимость поиска более эффективных методов переработки эвдиалитового концентрата остается актуальной, как альтернативные могут рассматриваться сочетания гидро- и пирометаллургических методов.

Пирохимическая переработка эвдиалита

Пирометаллургические методы по сравнению с гидрометаллургией характеризуются, как правило, малоотходностью и высокой удельной производительностью. Поведение эвдиалитового концентрата в высокотемпературных восстановительных процессах исследовали в работах [98, 99], в качестве восстановителя здесь использовали алюминий и углерод, последний интересен тем, что он очень дешев и доступен. Восстановление эвдиалита углеродом, в отличие от алюминия, не будет увеличивать количество отходов в виде шлака. При высокотемпературном восстановлении эвдиалита практически полностью переходят в шлак такие его компоненты, как РЗЭ, стронций, торий и уран, тогда как цирконий концентрируется в металлической фазе вместе с ниобием, марганцем и железом, что может быть использовано для приготовления лигатур.

Авторами [100] проанализирована перспективность сочетания гидрохимической обработки и алюминотермического восстановления в технологии комплексной переработки эвдиалитового сырья. Было выявлено, что после кислотного разложения эвдиалитового концентрата и его обработки в автоклаве соли редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов переходят в раствор, а соли циркония, титана, ниобия гидролизуются и концентрируются вместе с кремнеземом в нерастворимом осадке. Проплавление нерастворимого осадка с алюминием и с добавкой флюсующих компонентов позволяет получить ферросплав (содержание циркония — более 20 %, титана — около 6 %), пригодный для использования в качестве лигатур при получении специальных сталей. Извлечение циркония в сплав составляет более 80 %, титана, железа, марганца и ниобия — более 90 %.

При переработке полиметаллического сырья, к которому относится эвдиалит, важное значение имеют хлорные методы, которые широко используют в технологии титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и редкоземельных элементов. В настоящее время основным отечественным источником ниобия и тантала в России является лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения [101–104]. Хлорный метод переработки лопаритового концентрата, реализованный на Соликамском магниевом заводе (ОАО «СМЗ»), является уникальным технологическим процессом, не имеющим мировых аналогов [105]. Представляет интерес рассмотреть перспективы использования хлорных методов также и при комплексной переработке эвдиалитового концентрата.

Большинство видов природного минерального сырья слабо взаимодействует с газообразным хлором, если не использовать его без дополнительного восстановления, связывающего содержащийся в сырье кислород [106–108]. Практически безальтернативным вариантом восстановителя на всех металлургических предприятиях мира, использующих хлорные методы, сейчас выступают материалы на основе углерода. Вместе с тем успешно выполнить функцию восстановителя при хлорировании может также сера, которая связывает кислород не менее эффективно. Хлорные методы могут быть предложены для комплексной переработки эвдиалитового концентрата. Низкая температура и хорошая кинетика хлорирования полиметаллического сырья в присутствии серы снижает требование к конструкционным материалам хлораторов и создает предпосылки создания небольших аппаратов модульного типа. Авторами работ [109–112] предложена схема тioxлорирования полиметаллического редкометалльного сырья, в частности, оксидов титана, циркония и гафния [109–111], минералов ниобия и тантала [112]. Тioxлорирование отличается от классического карбохлорирования наличием стадии подготовки хлорирующей смеси молекулярного хлора с хлоридами серы. Оксиды перечисленных металлов легко получают прямым хлорированием шихты, что приводит к упрощению стадии подготовки. Процесс тioxлорирования может быть реализован как в традиционных расплавных солевых хлораторах, так и в хлораторах с кипящим слоем и в многоподовых печах, которые позволяют работать с большими количествами нехлорируемых огарков и нелетучих хлоридов, в том числе радиоактивных [109–111]. На стадии тioxлорирования минерального сырья может быть проведено разделение редких металлов за счет их различной реакционной способности. Термодинамический анализ процессов тiox- и карбохлорирования оксидов редких металлов IV–V группы показал, что хлорирование в присутствии и серы, и углерода может протекать во всем диапазоне температур от 100 до 1000 °С. В случае использования хлорных методов металлургии для переработки эвдиалита следует учесть, что большое содержание в нем щелочных и щелочноземельных элементов, в первую очередь натрия и кальция,

может существенно снижать летучесть хлоридов циркония, гафния, тантала и ниобия и препятствовать процессу хлорирования. Интенсивность вскрытия эвдиалита можно повысить путем сочетания хлорных методов металлургии с гидрометаллургическими, позволяющими избавиться от основной массы щелочных и щелочноземельных элементов. Хлорировать эвдиалит пытались авторы работы [113], используя в качестве восстановителя уголь, однако извлечение РЗЭ при такой переработке не превышало 30 %. Известно, что при выплавке чугуна из такой титановой руды, как ильменит, в качестве второго ценного продукта можно получить титаносодержащий шлак, который может быть эффективно переработан хлорными методами металлургии [108]. Предварительная плавка эвдиалита в присутствии магнетитового концентрата с графитом привела к образованию двух фаз — ферросилиция, содержащего ниобий и тантал, и огнеупорного материала на основе циркония, содержащего РЗЭ [114]. Огнеупорный материал возможно использовать без дополнительной переработки, однако при этом безвозвратно теряются редкоземельные элементы. При его переработке хлорными методами РЗЭ и цирконий могут быть разделены, но это удорожает стоимость продукции. Очевидно, что и пирометаллургические методы пока не позволяют провести комплексную переработку эвдиалитового концентрата и нуждаются в существенной доработке.

Экстракционные переделы в технологии переработки эвдиалита

Несмотря на очевидные потенциальные преимущества, которые предоставляют пиро- и гидрохимические методы в части вскрытия эвдиалитового концентрата, любой подобный процесс не позволяет осуществить разделение из продукционного раствора редких металлов на фракции, тем более на индивидуальные компоненты, что обуславливает необходимость применять экстракционные методы разделения в сочетании с теми или иными методами, используемыми при вскрытии минерального концентрата. Наравне с экстракционными приемами выделения и разделения редких элементов из продукционного раствора вскрытия эвдиалита могут применяться и сорбционные. Однако сорбционные приемы значительно уступают процессам в двух несмешивающихся фазах из-за относительно низкой производительности. Поэтому далее будем рассматривать процессы выделения и разделения редких элементов из продукционного раствора исключительно в рамках жидкостной экстракции.

Выше уже упоминалось использование приема жидкостной экстракции для выделения редких металлов с использованием относящихся к двум разным классам экстрагентов — основных и нейтральных [46, 87]. Однако в представленных работах отсутствует информация о распределении и, следовательно, выделении в отдельную фракцию радиоактивных элементов урана и тория. При переработке минерального сырья образуются низкоактивные радиоактивные отходы (РАО), обусловленные присутствием в основном урана и тория. Требованиями природоохранного законодательства РФ предусматривается передача этих РАО на хранение с последующим захоронением, что существенно снижает экономическую эффективность производства концентратов и другой продукции [115, 116].

Вследствие этого представляется целесообразным предварительная обработка продукционного раствора, позволяющая селективно выделять эманулирующие уран и торий в отдельную фракцию, а полученный концентрат редких металлов направлять на дальнейшую переработку. Для решения этой задачи часто применяют технологический прием, основанный на экстракционно-сорбционном выделении радионуклидов из растворов. В результате этой операции, позволяющей осуществить высокоселективное отделение актинидов, получают растворы со значительно более низким содержанием U и Th — до 0,1 мкг/л [117–119].

Для практического решения проблемы селективного выделения радионуклидов необходимо использование специализированных экстрагентов, в качестве которых могут выступать фосфорсодержащие соединения, обладающие оптимальной комплексообразующей способностью к актинидам в процессе экстракции в другую фазу и позволяющие достаточно легко разрушить при реэкстракции комплекс, образованный с этими металлами.

В качестве селективных экстрагентов могут быть использованы производные дифосфоновых кислот, с практической точки зрения обладающие полезной, уникальной высокой комплексообразующей

способностью к актинидам в сильноокислых средах, в отличие от карбоксилатных аналогов и большинства нейтральных экстрагентов [120–122]. Фосфорилированные кислотные поданды, содержащие в структуре молекулы кислотные две фосфорилированные группировки, также относятся к классу дифосфоновых кислот [123–125].

В работе [117] апробирована экстракционная система на основе 1,5-бис[о-(диоксифосфорил)-п-этилфенокси]-3-оксапентана (H_2L) и метилтриоктиламмоний нитрата (МТОАН) — ионной пары $[(R_4N)_2L]$ в 1,2-дихлорэтаноле для выделения и концентрирования урана и тория из растворов выщелачивания эвдиалита в азотнокислых средах.

Использование ионной пары $(R_4N)_2L$ в 1,2-дихлорэтаноле в качестве экстрагента позволяет сконцентрировать уран (VI) более чем в 2 раза. Подобный результат достигается и в случае с торием (IV). Содержание Th (IV) в фазе экстрагента можно увеличить примерно в 4 раза, что вполне согласуется с задачами выделения и концентрирования эманулирующих урана и тория с коэффициентом очистки до 10^5 [117]. При использовании ионной пары $(R_4N)_2L$ в тяжелом разбавителе уран (VI), торий (IV), цирконий (IV), гафний (IV), скандий (III) и титан (III) извлекаются из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате.

Другая серия экстрагентов из класса нейтральных фосфорорганических соединений на основе фосфорилкетонов, напротив, не обладает высокой экстракционной способностью к актинидам, в то время как лантаниды переходят в органическую фазу с фактором разделения до 10 000 [126, 127]. Авторами продемонстрирована возможность использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она для эффективного извлечения ценных компонентов (циркония, скандия и суммарного концентрата тяжелых РЗЭ) из растворов вскрытия эвдиалита в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. В рамках единого экстракционного аппаратно-технологического решения возможно получение суммарного концентрата тяжелых лантанидов, циркония и скандия, уран и торий при этом концентрируются в водной фазе.

Заключение

В настоящем обзоре представлен анализ текущей ситуации с вовлечением в комплексную переработку такого полиметаллического сырья, как эвдиалитовый концентрат. Для России этот сырьевой источник имеет стратегическое значение в связи с высоким содержанием в нем ряда редких металлов, включая Zr, Hf, Nb, Ta и дефицитные редкоземельные элементы среднетяжелой группы. Описанные в данной работе результаты по вскрытию эвдиалитового концентрата и выделению фракций ценных компонентов могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии производства редких металлов, в том числе и редкоземельных, при комплексной переработке сырья Ловозерского щелочного массива.

Список источников

1. Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. 556 с.
2. Kogarko L. N. Geochemistry of Rare Earth Metals in the Ore Eudialyte Complex of the Lovozero Rare Earth Deposit // *Doklady Earth Sciences*. 2020. Vol. 491, No. 2. P. 231–234. DOI:10.1134/S1028334X2004008X
3. The compositional variability of eudialyte-group minerals / J. Schilling [et al.] // *Mineralogical Magazine*. 2011. Vol. 75 (1). P. 87–115. DOI:10.1180/minmag.2011.075.1.87
4. Локшин Э. П., Тареева О. А. Переработка эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2023. 108 с.
5. Нечаев А. В., Поляков Е. Г. Эвдиалит. М.: Металлургиздат, 2024. 204 с.
6. Калашников А. О., Коноплева Н. Г., Иванюк Г. Ю. Оценка стоимости редкоземельных элементов, содержащихся в рудах месторождений Мурманской области // *Горн. журн*. 2020. № 9. С. 42–46. DOI:10.17580/gzh.2020.09.05
7. Integrated Processing Technology for Eudialyte Concentrate / V. A. Chanturia [et al.] // *J. Mining Sci.* 2024. Vol. 60, No. 5. P. 841–853. <https://doi.org/10.1134/S1062739124050144>
8. Локшин Э. П., Тареева О. А. Комплексная технология переработки апатитового концентрата // *Химическая технология*. 2022. Т. 23, № 11. С. 485–496. DOI:10.1044/1684-5811-2022-23-11-485-496
9. О возможности кислотно-солевой переработки глиноземсодержащего сырья в замкнутом реагентном цикле / Р. Х. Хамизов [и др.] // *ЖПХ*. 2020. Т. 93, № 7. С. 1024–1032. DOI:10.31857/S0044461820070142

10. Acid retardation method of separation for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion / N. S. Vlasovskikh [et al.] // *Sorption and Chromatography Processes*. 2018. Vol. 17 (6). P. 877–885. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/448>
11. On the Possibility of Separation of Ammonium Bisulfate into Sulfate and Acid in the Cyclic Salt-Type Processing of Alumina-Containing Raw Materials / R. K. Khamizov [et al.] // *Dokl. Chem.* 2018. Vol. 481. P. 157–159. <https://doi.org/10.1134/S0012500818070042>
12. Тищенко В. Б., Сидоркина А. Н. Получение циркония из Хибинских эвдиалитов. Вып. 7 // *ЖПХ*. 1936. Т. 8. С. 1117–1120.
13. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году / Мин-во природных ресурсов и экологии РФ. М., 2020. 494 с.
14. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году / Мин-во природных ресурсов и экологии РФ; Федер. агентство по недропользованию (Роснедра). М., 2021. 572 с.
15. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году / Мин-во природных ресурсов и экологии РФ; Федер. агентство по недропользованию (Роснедра). М., 2022. 626 с.
16. Эвдиалит как альтернативный источник циркония и редкоземельных элементов в Российской Федерации / А. В. Нечаев [и др.] // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2022. № 1 (176). С. 13–21.
17. Шведова Т. Ф., Россовская Т. С., Ломтева Г. П. Влияние особенностей вещественного состава эвдиалитовых руд на оптимальную технологию их переработки // *Обогащение редкометаллических руд: сб. науч. тр. М.: Гиредмет*, 1990. С. 45–47.
18. Исследование особенностей минерального состава эвдиалитовых руд для определения методов их переработки / А. В. Тарханов [и др.] // *Научное обозрение*. 2012. № 2. С. 106–111.
19. Чантурия В. А. Научное обоснование и разработка инновационных процессов извлечения циркония и РЗЭ при глубокой и комплексной переработке эвдиалитового концентрата // *Зап. Горн. ин-та*. 2022. Т. 256. С. 505–516. DOI:10.31897/PMI.2022.31
20. Дибров И. А., Чиркст Д. Е., Литвинова Т. Е. Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата // *ЖПХ*. 1996. Т. 69, № 5. С. 727–730.
21. Особенности вещественного состава и комплексное обогащение эвдиалитовых луювритов / И. В. Бельков [и др.] // *Освоение месторождений комплексных руд Карело-Кольского региона. Апатиты: КФАН СССР*, 1988. С. 44–51.
22. Разработка прогрессивной технологии обогащения эвдиалитовых руд / Т. Б. Найфонов [и др.] // *Обогащение руд*. 1991. № 1. С. 15–17.
23. Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. Апатиты: КНЦ РАН, 1994. 154 с.
24. Митрофанова Г. В., Иванова В. А., Никитина И. В. Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собирающих флотации эвдиалита // *Вестник Мурманского гос. техн. ун-та*. 2015. Т. 18, № 2. С. 209–213.
25. Разработка технологии переработки богатых эвдиалитовых руд — нового вида цирконий- иттрийсодержащего сырья / А. К. Ильин [и др.] // *Научное обозрение*. 2012. № 5. С. 386–391.
26. Ferron C. J., Rawling K. R. Recovery of eudialyte from a Greenland ore by magnetic separation // *Preprint*. 1993. No. 93–44. P. 3.
27. Stark Ih., Silin I., Wotruba H. Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Karr // *J. Sustain. Metall.* 2017. No. 3. P. 32–38.
28. Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and Leaching Study of Norra Karr Eudialyte Mineral // *Rare Metal Technology, The Minerals, Metals & Materials Series*. 2018. P. 39–51.
29. Vaccarezza V., Anderson C. An Overview of Beneficiation and Hydrometallurgical Techniques on Eudialyte Group Minerals // *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2020. Vol. 37 (1). P. 12.
30. Говорухина О. А., Маслобоев В. А. Взаимодействие эвдиалита с растворами NaOH и KOH в гидротермальных условиях // *Химико-металлургическая переработка минерального и техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: КФАН СССР*, 1988. С. 29–30.
31. Курков А. В., Мамошин М. Ю. Эвдиалит: краткий обзор исследований технологий переработки за рубежом // *Разведка и охрана недр*. 2025. № 4. С. 44–55. DOI:10.53085/0034-026X_2025_4_44
32. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата // *Химическая технология редкоземельного сырья: сб. науч. тр. М., Л.: Наука*, 1966. С. 5–15.

33. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. Получение двуокиси циркония из эвдиалитового концентрата // Химическая технология редкометалльного сырья: сб. науч. тр. М., Л.: Наука, 1966. С. 16–26.
34. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Соловьев А. В. Комплексная технология сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 20–27. DOI:10.17580/tsm.2018.01.02
35. Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Исследование разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в сернокислой среде // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. С. 180–185. DOI:10.15372/KhUR2020217
36. О составе эвдиалитового концентрата / Э. П. Локшин [и др.] // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 1–14. DOI:10.17580/tsm.2018.02.01
37. Майоров Д. В., Маслова М. В. Исследование кинетики процесса кислотного разложения эвдиалита // Химическая технология. 2023. Т. 24, № 5. С. 177–188. DOI:10.31044/1684-5811-2023-24-5-177-188
38. Автоклавное вскрытие эвдиалита серной кислотой / Е. А. Ефимова [и др.] // Научные труды ИРЕА. Сер. «Реактивы и особо чистые вещества». Вып. 50. М., 1988. С. 91–93.
39. Мотов Д. А., Лештаева Т. Г. Очистка гидроокиси циркония от примесей // Химическая технология редкометалльного сырья: сб. ст. Л.: Наука, 1966. С. 35–41.
40. Тюркина А. П., Мотов Д. Л. Выделение ниобия при сернокислотной переработке эвдиалита // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КФАН СССР, 1986. С. 12–15.
41. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата / О. М. Яшникова [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 118–120.
42. Физико-химический анализ системы $Zr(SO_4)_2-K_2SO_4-H_2SO_4(10\%)-H_2O$ при 25 °С / Г. С. Скиба [и др.] // ЖНХ. 2019. Т. 64, № 9. С. 991–996. DOI:10.1134/S0044457X19090204
43. Basic Sulfate Precipitation of Zirconium from Sulfuric Acid Leach Solution / Y. Ma [et al.] // Metals. 2020. Vol. 10. P. 1099. doi:10.3390/met10081099
44. Челищев Н. Ф., Мотов Д. Л., Бучко С. Т. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленной серной кислотой // ЖПХ. 1982. № 8. С. 1840–1842.
45. Сернокислотное разложение эвдиалитового концентрата и переработка полученных растворов / В. И. Захаров [и др.] // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КФАН СССР, 1986. С. 8–12.
46. Способ переработки эвдиалитового концентрата: пат. № 2649606 Российская Федерация, МПК C22B59, C01B33/12, C22B3/08, C22B34/14 (2009): заявл. 27.02.2017; опубл. 04.04.2018, Бюл. № 10.
47. Prevention of Silica Gel Formation for Eudialyte Study Using New Digestion Reactor / I. Silin [et al.] // Minerals. 2024. Vol. 14. P. 124. <https://doi.org/10.3390/min14020124>
48. Способ переработки эвдиалитового концентрата: пат. 2183225C1 Российская Федерация: опубл. 10.06.2002.
49. Lebedev V. N. Sulfuric acid technology for processing of eudialyte concentrate // Rus. J. Appl. Chem. 2003. Vol. 76, No. 10. P. 1559–1563. DOI:10.1023/B:RJAC.0000015712.10513.94
50. Dibrov I. A., Chirkst D. E., Litvinova T. E. Thermodynamic study of acidic breakdown of eudialite concentrate // Rus. J. Appl. Chem. 1996. Vol. 69, No. 5. P. 651–653.
51. Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Пути утилизации кремнезоль — отходов переработки эвдиалитового концентрата // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31, № 4. С. 421–427. DOI:10.15372/KhUR2023485
52. Выделение редких металлов из сорбентов процесса сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата / Э. П. Локшин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. С. 414–420. DOI:10.15372/KhUR2023484
53. Локшин Э. П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. 2018. Т. 9, № 1. С. 154–159. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159
54. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата / О. М. Яшникова [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 118–120.
55. Совместное выделение циркония и ниобия из сернокислых растворов / М. А. Коленкова [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 4. С. 121–123.
56. Изучение процесса извлечения редкоземельных элементов из кремнеземистого остатка эвдиалитового концентрата / М. А. Коленкова [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 111–112.
57. Маслобоев В. А., Лебедев В. Н. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 150 с.

58. Оптимизация кислотного вскрытия эвдиалита / Е. К. Золотарева [и др.] // Химико-металлургическая переработка минерального и технологического сырья Кольского полуострова. Апатиты: КФАН СССР, 1988. С. 33–38.
59. Оптимизация процесса сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / А. И. Чекмарев [и др.] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. Химия и технология редких металлов. Вып. 143. 1986. С. 3–10.
60. Лебедев В. Н., Руденко А. В. Выделение редкоземельных элементов при сернокислотном разложении эвдиалита // Химическая технология. 2002. № 12. С. 27–30.
61. Способ переработки эвдиалитового концентрата: пат. 2183225 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/14 / Лебедев В. Н.: заявл. 05.02.2001; опубл. 10.06.2002.
62. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 10. С. 1601–1605.
63. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова / В. Н. Лебедев [и др.] // ЖПХ. Вып. 8. 2003. Т. 76. С. 1233–1237.
64. Способ повышения фильтруемости пульпы при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата: пат. 2626121 Российская Федерация, МПК С 22 В 59/00: заявл. 16.12.2015., опубл. 21.07.2017.
65. Hydrometallurgical Processing of Eudialyte Bearing Concentrates to Recover Rare Earth Elements Via Low-Temperature Dry Digestion to Prevent the Silica Gel Formation / D. Vofienkaul [et al.] // J. Sustain. Metall. 2017. No. 3. P. 79–89.]
66. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation / P. Davries [et al.] // Miner. Eng. 2017. Vol. 108. P. 115–122.
67. Recovery of REEs, Zr(+Hf), Mn and Nb by H₂SO₄, leaching of eudialyte concentrate / A. Balinski [et al.] // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 186. P. 176–186.]
68. Selective Leaching of Rare Earth Elements (REEs) from Eudialyte Concentrate after Sulfation and Thermal Decomposition of Non-REE Sulfates / A. Balinski [et al.] // Minerals. 2019. Vol. 9. P. 522.
69. Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂, as a promoter / Y. Ma [et al.] // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 181. P. 206–214.
70. Influence of acids on extraction efficiency of zirconium and rare earth metals in eudialyte concentrate leaching / V. A. Chanturia [et al.] // J. Mining Sci. 2019. Vol. 55, No. 6. P. 984–994. DOI:10.1134/S106273911906637X
71. Интенсификация процесса кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата на основе использования энергетических воздействий / В. А. Чантурия [и др.] // Обогащение руд. 2019. № 3. С. 29–36 DOI:10.17580/or.2019.03.05
72. О кремнеземистом геле, образующемся при разложении эвдиалитового концентрата / В. А. Зайцев [и др.] // Вестник ОНЗ РАН. 2012. № 4. NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG
73. Schønwendt H. K., Barnes G. B., Ulrich T. A Description of the World-Class Rare Earth Element Deposit, Tanbreez, South Greenland, Rare Earths Industry. Elsevier, 2016. Chapter 5. P. 73–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00005-X>
74. Ackrén M. Public Consultation Processes in Greenland Regarding the Mining Industry // Arctic Review on Law and Politics. 2016. No. 7 (1). <https://doi.org/10.17585/arctic.v7.216>
75. Friedrich B., Voßenkaul D., Stopic S. Gel avoidance in leaching of high silica containing ores — a case study for eudialyte concentrates // J. Sustain. Metall. 2017. No. 3. P. 79–89. DOI:10.1007/s40831-016-0084-2
76. Recovery of Catapleiite and Eudialyte from Non-Magnetic Fraction of Eudialyte ore Processing of Norra Kärr Deposit / I. Silin [et al.] // Minerals. 2022. Vol. 12. P. 19. <https://doi.org/10.3390/min12010019>
77. Stark T., Silin I., Wotruba H. Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Karr // J. Sustain. Metall. 2017. Vol. 3. P. 32–38. DOI:10.1007/s40831-016-0073-5
78. Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and Leaching Study of Norra Karr Eudialyte Mineral // Conference: Rare Metals Technology. At: Phoenix, Arizona Volume: TMS Annual Meeting. 2018. P. 39–51.
79. Чантурия В. А., Николаев А. И., Александрова Т. Н. Инновационные экологически безопасные процессы извлечения редких и редкоземельных элементов из комплексных руд сложного вещественного состава // Геология рудных месторождений. 2023. Т. 65, № 5. С. 402–415. DOI:10.31857/S0016777023050040
80. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation / P. Davris [et al.] // Minerals Engineering. 2017. Vol. 108. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.011>
81. Neural Network Modeling for the Extraction of Rare Earth Elements from Eudialyte Concentrate by Dry Digestion and Leaching / Y. Ma [et al.] // Metals. 2018. Vol. 8. P. 267. doi:10.3390/met8040267
82. Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical Treatment of an Eudialyte Concentrate for Preparation of Rare Earth Carbonate // Johnson Matthey Technol. Rev. 2019. Vol. 63 (1). <https://doi.org/10.1595/205651318X15270000571362>

83. Разработка соляно-кислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В. И. Захаров [и др.] // Зап. Горн. ин-та. 2005. Т. 165. С. 83–85.
84. Укрупненные испытания солянокислотного вскрытия эвдиалита / Г. С. Скиба [и др.] // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: материалы науч.-техн. конф. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 172–174.
85. Влияние механической активации на процесс разложения цирконосиликатов минеральными кислотами / С. В. Чижевская [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6, № 3. С. 199–205.
86. Способ переработки эвдиалитового концентрата: пат. № 2522074 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 34/14, C22B 3/06 (2006.01): № 2013121267/02: заявл. 07.05.2013: опубл. 10.07.2014, Бюл. № 20.
87. Способ переработки эвдиалитового концентрата: пат. RU 2742330 C1 (2021): № 2020127458: заявл. 18.08.2020: опубл. 04.02.2021.
88. Способ вскрытия эвдиалитового концентрата: пат. № 2677571 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 3/08, C22B 34/00(2006.01): заявл. 14.05.2018: опубл. 17.01.2019, Бюл. № 2.
89. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 1 / Е. В. Богатырева [и др.] // Цветные металлы. 2018. № 7. С. 57–61.
90. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 2 / Е. В. Богатырева [и др.] // Цветные металлы. 2018. № 8. С. 69–74.
91. Физико-химическое и энергетическое воздействие на процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата / В. А. Чантурия [и др.] // Доклады РАН. Науки о Земле. 2022. Т. 505, № 2. С. 149–158. DOI:10.31857/S2686739722080060
92. Yun Y., Stopic S., Friedrich B. Valorization of Rare Earth Elements from a Steenstrupine Concentrate Via a Combined Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Method // Minerals. 2020. Vol. 10. P. 248. doi:10.3390/min10030248
93. Термодинамическая оценка вероятности реакций, протекающих при щелочном разложении эвдиалитового концентрата / Е. В. Богатырева [и др.] // Цветные металлы. 2018. № 3. С. 46–56. DOI:10.17580/tsm.2018.03.07
94. Rare earth elements (bio)leaching from zircon and eudialyte concentrates / S. Hedrich [et al.] // Hydrometallurgy. 2023. Vol. 219. P. 106068. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106068>
95. Lim. H. Leaching of Rare Earths from Eudialyte Concentrate // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. 2020. Vol. 42 (2) P. 1–12.
96. Nontraditional methods of treating high-silicon ores containing rare elements / S. V. Chizhevskaya [et al.] // Extended Abstracts of Hydrometallurgy. Cambridge, 1994. P. 219–228.
97. Чекмарев А. М. Сольвометаллургия — перспективное направление металлургии редких и цветных металлов. М.: Атомэнергоиздат, 2004. 189 с.
98. Поведение элементов при алюминотермическом восстановлении эвдиалитового концентрата / С. А. Красиков [и др.] // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 62–66.
99. Фазообразование при карботермическом восстановлении эвдиалитового концентрата / С. А. Красиков [и др.] // Металлы. 2013. № 4. С. 8–12.
100. Перспективность сочетания гидро- и пирохимических методов при переработке эвдиалитовых концентратов / С. А. Красиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 73–75.
101. Разработка и оптимизация технологических схем выделения редких и редкоземельных элементов из природного и теногенного сырья: отчет о НИР / исп.: Локшин Э. П., Лебедев В. Н.; ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 1997. 201 с. № ГР 01.9.50 003625.
102. Коровин С. С., Дробот Д. В., Федоров П. И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн. Кн. II / под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
103. Лопарит и эвдиалит в перспективах развития редкометаллургии промышленности России / А. В. Нечаев [и др.] // Разведка и охрана недр. 2021. № 5. С. 51–56.
104. Новые данные о редкоземельном потенциале Мурманской области / А. В. Базай [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. 2014. № 4 (19). С. 50–65.
105. Дробот Д. В., Детков П. Г., Чернышова О. В. История создания хлорной металлургии редких и цветных металлов: первая публикация и современное состояние // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. № 5 (116). С. 27–40.
106. Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М.: Металлургия. 1970. 344 с.
107. Морозов И. С. Физико-химические основы хлорной металлургии редких металлов. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. М.: Наука. 1971. С. 238–253.
108. Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука. 1966. 244 с.

109. Способ получения тетрахлоридов редких металлов с использованием серы: пат. № 2797475 С2 Российская Федерация: опубл. 06.06. 2023, Бюл. № 16.
110. Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния / А. А. Семенов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2023. № 1 (117). С. 86–110.
111. Получение тетрахлорида циркония хлорированием циркона и оксида циркония в присутствии серы / А. А. Цурика [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2020. № 1 (102). С. 82–106.
112. Тиохлорирование — перспективный метод переработки сырья редких металлов / А. А. Семенов [и др.] // Аналитика. 2023. Т. 13, № 4. С. 282–295.
113. Eriksen D., Forrester K., Saxon M. Leaching of Eudialyte — The Silicic Acid Challenge // Rare Metal Technology. 2020. Cham: Springer, 2020. P. 169–175.
114. Способ получения плавящихся огнеупоров: а. с. № 1333670 МКИ C01G 25/02 / Кононов М. Е., Кулаков А. Н., Пахомовский Я. А., Маслобоев В. А.; заявл. 12.02.1986., опубл. 30.08.87.
115. О внесении изменений в федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15), утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242: приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № 299 от 13 сентября 2021 г. // Российская газета. 2021. 20 октября.
116. Kryukov V. A., Yatsenko V. A., Kryukov Ya. V. Rare Earth Industry — How to take advantage of opportunities // Russian Mining Industry. 2020. No. 5. P. 68–84. DOI:10.30686/1609-9192-2020-5-68-84
117. Recovery of Uranium, Thorium and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate / A. M. Safiulina [et al.] // Minerals. 2022. Vol. 12. P. 1469. DOI:10.3390/min12111469
118. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones / A. M. Safiulina [et al.] // Radiochemistry. 2022. Vol. 64, No. 6. P. 713–720. DOI:10.1134/S1066362222060078
119. Uranium (VI), Thorium (IV), and Lanthanides (III) Extraction from the Eudialyte Concentrate Using the N,O-Hybrid Heterocyclic Reagents / A. M. Safiulina [et al.] // Metals. 2025. Vol. 15 (5). P. 494. <https://doi.org/10.3390/met15050494>
120. Hydrogen bonding in aggregates of dialkyl-substituted diphosphonic acids and monofunctional analogues / R. E. Barrans [et al.] // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. Vol. 17, No. 5. P. 1195–1217.
121. Aggregation of dialkyl-substituted diphosphonic acids and its effect on metal ion extraction / R. Chiarizia [et al.] // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36, No. 5–6. P. 687–708.
122. Chiarizia R., McAlister D. R., Herlinger A. W. Trivalent Actinide and Lanthanide Separations by Dialkyl-Substituted Diphosphonic Acids // Sep. Sci. Technol. 2005. Vol. 40. P. 69–90.
123. Liquid- and solid-phase extraction of uranium (VI), thorium (IV), and rare earth elements (III) from nitric acid solutions using acid-type phosphoryl-containing podands / A. M. Safiulina [et al.] // Rus. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, No. 4. P. 536–542. DOI:10.1134/S0036023619040181
124. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 1. Синтез и сопоставление подандов, различающихся длиной и строением полиэфирной цепочки / А. М. Сафиулина [и др.] // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 161–168. DOI:10.1007/s11172-015-0837-2
125. Фосфорилсодержащие кислотные поданды как экстрагенты для извлечения f-элементов. Сообщение 2. Синтез и сопоставление подандов, различающихся строением концевых групп / А. М. Сафиулина [и др.] // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 169–175. DOI:10.1007/s11172-015-0838-1
126. Фосфорилсодержащий кетон 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он новый эффективный экстрагент для извлечения и разделения лантанидов при переработке эвдиалита / А. М. Сафиулина [и др.] // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460, № 6. С. 673–676. DOI:10.1134/S001250081502007X
127. Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability / G. T. Man [et al.] // Toxics. 2026. Vol. 14. P. 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>

References

1. Krivovichev V. G. *Mineralogicheskij slovar`* [Mineralogical dictionary]. Saint-Petersburg, Izd-vo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2009, 556 p.

2. Kogarko L. N. Geochemistry of Rare Earth Metals in the Ore Eudialyte Complex of the Lovozero Rare Earth Deposit. *Doklady Earth Sciences*, 2020, Vol. 491, Part 2, pp. 231–234. DOI:10.1134/S1028334X2004008X
3. Schilling J., Wu F.-Y., McCammon C., Wenzel T., Marks M. A. W., Pfaff K., Jacob D. E., Markl G. The compositional variability of eudialyte-group minerals. *Mineralogical Magazine*, 2011, Vol. 75 (1), pp. 87–115. DOI:10.1180/minmag.2011.075.1.87
4. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Pererabotka e`vdialitovogo koncentrata metodom sorbcionnoj konversii* [Processing of eudialyte concentrate by sorption conversion]. Apatity, FICz KNCz RAN, 2023, 108 p.
5. Nechaev A. V., Polyakov E. G. *E`vdialit* [Eudialyte]. Moskva, Metallurgizdat, 2024, 204 p.
6. Kalashnikov A. O., Konopleva N. G., Ivanyuk G. Yu. Ocenka stoimosti redkozemel'ny`x e`lementov, sodержashhixsya v rudax mestorozhdenij Murmanskoy oblasti [Estimation of the value of rare earth elements contained in ores of deposits of the Murmansk region]. *Gornyj zhurnal* [Mining Magazine], 2020, No. 9, pp. 42–46. DOI:10.17580/gzh.2020.09.05
7. Chanturia V. A., Minenko V. G., Kozhevnikov G. A. & Samusev A. L. Integrated Processing Technology for Eudialyte Concentrate. *J. Mining Sci.*, 2024, Vol. 60, No. 5, pp. 841–853. <https://doi.org/10.1134/S1062739124050144>
8. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Kompleksnaya texnologiya pererabotki apatitovogo koncentrata [Complex technology of apatite concentrate processing]. *Ximicheskaya texnologiya* [Chemical technology], 2022, Vol. 23, No. 11, pp. 485–496. DOI:10.1044/1684-5811-2022-23-11-485-496
9. Khamizov R. K., Zaitsev V. A., Gruzdeva A. N., Krachak A. N., Rarova I. G., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P. Feasibility of acid-salt processing of alumina-containing raw materials in a closed-loop process. *Russian J. Appl. Chem.*, 2020, Vol. 93, No. 7, pp. 1059–1067. DOI:10.1134/S1070427220070174
10. Vlasovskikh N. S., Khamizov R. K., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Khamizov S. K. Acid retardation method of separation for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion. *Sorption and Chromatography Processes*, 2018, Vol. 17 (6), pp. 877–885. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/448>
11. Khamizov R. K., Kogarko L. N., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Zaitsev V. A. On the Possibility of Separation of Ammonium Bisulfate into Sulfate and Acid in the Cyclic Salt-Type Processing of Alumina-Containing Raw Materials. *Dokl. Chem.*, 2018, Vol. 481, pp. 157–159. <https://doi.org/10.1134/S0012500818070042>
12. Tishhenko V. B., Sidorkina A. N. Poluchenie cirkoniya iz Xibinskix e`vdialitov [Production of zirconium from Khibiny eudialytes]. *Zhurnal prikladnoj ximii* [J. Appl. Chem.], 1936, Vol. 8, No. 7, pp. 1117–1120. (In Russ.).
13. *Gosudarstvennyj doklad o sostoyanii i ispol'zovanii mineralno-syr'evyx resursov Rossijskoj Federacii v 2019 godu.* [The State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2019]. Moskva, 2020. 494 p.
14. *Gosudarstvennyj doklad o sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evyx resursov Rossijskoj Federacii v 2020 godu.* [The State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2020]. Moskva, 2021, 572 p.
15. *Gosudarstvennyj doklad o sostoyanii i ispol'zovanii mineralno-syr'evyx resursov Rossijskoj Federacii v 2021 godu.* [The State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2021]. Moskva, 2022. 626 p.
16. Nechaev A. V., Polyakov E. G., Kardapolov A. V., Shhelkonogov M. A. E`vdialit kak al'ternativnyj istochnik cirkoniya i redkozemel'ny`x e`lementov v Rossijskoj Federacii [Eudialyte as an alternative source of zirconium and rare earth elements in the Russian Federation]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics and Management], 2022, No. 1 (176), pp. 13–21. (In Russ.).
17. Shvedova T. F., Rossovskaya T. S., Lomteva G. P. Vliyanie osobennostej veshhestvennogo sostava evdialitovyx rud na optimal'nyu texnologiyu ix pererabotki [The influence of the features of the material composition of eudialyte ores on the optimal technology of their processing]. *Obogashhenie redkometall'nyx rud* [Enrichment of rare metal ores]. Moskva, Giredmet, 1990, pp. 45–47.
18. Tarxanov A. V., Kurkov A. V., Il'in A. K., Andreev V. G. Issledovanie osobennostej mineral'nogo sostava e`vdialitovyx rud dlya opredeleniya metodov ix pererabotki [Investigation of the features of the mineral composition of eudialyte ores to determine the methods of their processing]. *Nauchnoe obozrenie* [Scientific review], 2012, No. 2, pp. 106–111. (In Russ.).
19. Chanturiya V. A. Nauchnoe obosnovanie i razrabotka innovacionny`x processov izvlecheniya cirkoniya i RZE pri glubokoj i kompleksnoj pererabotke e`vdialitovogo koncentrata [Scientific substantiation and development

of innovative processes for the extraction of zirconium and REE during deep and complex processing of eudialyte concentrate]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2022, Vol. 256, pp. 505–516. DOI:10.31897/PMI.2022.31 (In Russ.).

20. Dibrov I. A., Chirkst D. E., Litvinova T. E. Termodinamicheskoe issledovanie kislotnogo vskry'tiya e'vdialitovogo koncentrata [Thermodynamic investigation of acid dissection of eudialyte concentrate]. *Zhurnal prikladnoj khimii* [J. Appl. Chem.], 1996, Vol. 69, No. 5, pp. 727–730. (In Russ.).
21. Bel'kov I. V., Kulakov A. N., Najfonov T. B. i dr. Osobennosti veshhestvennogo sostava i kompleksnoe obogashhenie e'vdialitovy'x luyavritov [Features of the material composition and complex enrichment of eudialyte luyavrites]. *Osvoenie mestorozhdenij kompleksny'x rud Karelo-Kol'skogo regiona* [Development of deposits of complex ores of the Karelo-Kola region]. Apatity, KNCz RAN, 1988, pp. 44–51.
22. Najfonov T. B., Beloborodov V. I., Zaxarova I. B. i dr. Razrabotka progressivnoj texnologii obogashheniya e'vdialitovy'x rud [Development of a progressive technology for the enrichment of eudialyte ores]. *Obogashhenie rud* [Ore enrichment], 1991, No. 1, pp. 15–17. (In Russ.).
23. Najfonov T. B., Beloborodov V. I., Zaxarova I. B. *Flotacionnoe obogashhenie kompleksny'x titanovy'x i cirkoniev'y'x rud* [Flotation processing of complex titanium and zirconium ores]. Apatity, KNCz RAN, 1994, 154 p.
24. Mitrofanova G. V., Ivanova V. A., Nikitina I. V. Ocenka svojstv kompleksoobrazuyushhix reagentov-sobiratelej flotacii e'vdialita [Evaluation of the properties of complexing reagents-collectors of eudialyte flotation]. *Vestnik Murmanskogo gos. texn. un-ta* [Bulletin of the Murmansk State Technical University], 2015, Vol. 18, No. 2, pp. 209–213. (In Russ.).
25. Il'in A. K., Kurkov A. V., Karmazin V. V. i dr. Razrabotka texnologii pererabotki bogaty'x e'vdialitovy'x rud — novogo vida cirkonij-ittrijsooderzhashhego sy'r'ya [Development of technology for processing rich eudialyte ores, a new type of zirconium–yttrium-containing raw materials]. *Nauchnoe obozrenie* [Scientific review], 2012, No. 5, pp. 386–391. (In Russ.).
26. Ferron C. J., Rawling K. R. Recovery of eudialyte from a Greenland ore by magnetic separation. Preprint, 1993, No. 93–44, pp. 3.
27. Stark Ih., Silin I., Wotruba H. Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Karr. *J. Sustain. Metall.*, 2017, No. 3, pp. 32–38.
28. Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and Leaching Study of Norra Karr Eudialyte Mineral. *Rare Metal Technology, The Minerals, Metals & Materials Series*, 2018, pp. 39–51.
29. Vaccarezza V., Anderson C. An Overview of Beneficiation and Hydrometallurgical Techniques on Eudialyte Group Minerals. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020, No. 37 (1), pp. 12.
30. Govoruxina O. A., Masloboev V. A. Vzaimodejstvie e'vdialita s rastvorami NaOH i KON v gidrotermal'ny'x usloviyax [Interaction of eudialyte with solutions of naoh and KOH in hydrothermal conditions]. *Ximiko-metallurgicheskaya pererabotka mineral'nogo i texnogennogo sy'r'ya Kol'skogo poluostrova* [Chemical and metallurgical processing of mineral and man-made raw materials of the Kola Peninsula]. Apatity, KFAN USSR, 1988, pp. 29–30.
31. Kurkov A. V., Mamoshin M. Yu. E'vdialit: kratkij obzor issledovanij texnologij pererabotki za rubezhom [Eudialyte: a brief overview of research on processing technologies abroad]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2025, No. 4, pp. 44–55. DOI:10.53085/0034-026X_2025_4_44 (In Russ.).
32. Motov D. L., Leshtaeva T. G. Izuchenie processa sernokisloto razlozheniya e'vdialitovogo koncentrata [Study of the process of sulfuric acid decomposition of eudialyte concentrate]. *Ximicheskaya texnologiya redkozemel'nogo sy'r'ya* [Chemical technology of rare earth raw materials]. Moskva, Leningrad, Nauka, 1966, pp. 5–15.
33. Motov D. L., Leshtaeva T. G. Poluchenie dyuokisi cirkoniya iz e'vdialitovogo koncentrata [Production of zirconium dioxide from eudialyte concentrate]. *Ximicheskaya texnologiya redkozemel'nogo sy'r'ya* [Chemical technology of rare earth raw materials]. Moskva, Leningrad, Nauka, 1966, pp. 16–26.
34. Matveev V. A., Majorov D. V., Solov'ev A. V. Kompleksnaya texnologiya sernokislotoj pererabotki e'vdialitovogo koncentrata [Complex technology of sulfuric acid processing of eudialyte concentrate]. *Czvetny'e metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 1, pp. 20–27. DOI:10.17580/tsm.2018.01.02 (In Russ.).
35. Lokshin E. P., Tareeva O. A., Drogobuzhskaya S. V. Issledovanie razlozheniya e'vdialitovogo koncentrata metodom sorbcionnoj konversii v sernokisloj srede [Investigation of the decomposition of eudialyte concentrate by sorption conversion in a sulfuric acid mediu]. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2020, Vol. 28, pp. 180–185. DOI:10.15372/KhUR2020217 (In Russ.).
36. Lokshin E. P., Elizarova I. R., Ry'skina M. P., Tareeva O. A. O sostave e'vdialitovogo koncentrata [About the composition of eudialyte concentrate]. *Czvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 2, pp. 1–14. DOI:10.17580/tsm.2018.02.01 (In Russ.).

37. Majorov D. V., Maslova M. V. Issledovanie kinetiki processa kislotnogo razlozheniya e`vdialita [Investigation of the kinetics of the acid decomposition of eudialyte]. *Ximicheskaya texnologiya* [Chemical Technology], 2023, Vol. 24, No. 5, pp. 177–88. DOI:10.31044/1684-5811-2023-24-5-177-188 (In Russ.).
38. Efimova E. A., Arxanovskaya A. I., Chizhevskaya S. V., Chekmarev A. M. Avtoklavnoe vskry`tie e`vdialita sernoj kislotoj [Autoclave opening of eudialyte with sulfuric acid]. *Nauchnye trudy IREA. Seriya «Reaktivy i osobo chistye veshhestva»* [Scientific papers of IREA. Series "Reagents and extra pure substances"], 1988, Vol. 50, pp. 91–93. (In Russ.).
39. Motov D. A., Leshtaeva T. G. Ochistka gidrookisi cirkoniya ot primesej [Purification of zirconium hydroxide from impurities]. *Ximicheskaya texnologiya redkometall`nogo syr`ya* [Chemical technology of rare metal raw materials]. Leningrad, Nauka, 1966, pp. 35–41. (In Russ.).
40. Tyurkina A. P., Motov D. L. Vy`delenie niobiya pri sernokislotnoj pererabotke e`vdialita [Isolation of niobium during sulfuric acid processing of eudialyte]. *Ximicheskaya texnologiya redkix elementov i mineral`nogo syr`ya* [Chemical technology of rare elements and mineral raw materials]. Apatity, KNCz RAN, 1986, pp. 12–15. (In Russ.).
41. Yashnikova O. M., Kolenkova M. A., Sazhina V. A. i dr. Issledovaniya po izvlecheniyu cirkoniya, niobiya i RZE` iz e`vdialitovogo koncentrata [Studies on the extraction of zirconium, niobium and REE from eudialyte concentrate]. *Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy], 1982, No. 1, pp. 118–120. (In Russ.).
42. Skiba G. S., Ponomarenko G. V., Kuznecov V. Ya., Ry`s`kina M. P. Fiziko-ximicheskij analiz sistemy $Zr(SO_4)_2-K_2SO_4-H_2SO_4(10\%)-H_2O$ pri 25 °C [Physico-chemical analysis of the $Zr(SO_4)_2-K_2SO_4-H_2SO_4(10\%)-H_2O$ system at 25 °C]. *Zhurnal neorganicheskoy ximii* [J. Inorg. Chem.], 2019, Vol. 64, No. 9, pp. 991–996. DOI:10.1134/S0044457X19090204 (In Russ.).
43. Ma Y., Stopic S., Wang X., Forsberg K., Friedrich B. Basic Sulfate Precipitation of Zirconium from Sulfuric Acid Leach Solution. *Metals*, 2020, No. 10, pp. 1099. doi:10.3390/met10081099
44. Chelishhev N. F., Motov D. L., Buchko S. T. Kinetika vzaimodejstviya e`vdialita s razbavlennoj sernoj kislotoj [Kinetics of the interaction of eudialyte with dilute sulfuric acid]. *Zhurnal prikladnoj ximii* [J. Appl. Chem.], 1982, No. 8, pp. 1840–1842. (In Russ.).
45. Zaxarov V. I., Masloboev V. A., Ponomarev N. A. i dr. Sernokislotnoe razlozhenie e`vdialitovogo koncentrata i pererabotka poluchenny`x rastvorov [Sulfuric acid decomposition of eudialyte concentrate and processing of the obtained solutions]. *Ximicheskaya texnologiya redkix e`lementov i mineral`nogo syr`ya* [Chemical technology of rare elements and mineral raw materials]. Apatity, KNCz RAN, 1986, pp. 8–12. (In Russ.).
46. Majorov D. V., Matveev V. A. *Sposob pererabotki e`vdialitovogo koncentrata* [Method of processing eudialyte concentrate], Patent No. 2649606 Rossijskaya Federaciya, MPK C22B59, C01B33/12, C22B3/08, C22B34/14 (2009), zayavl. 27.02.2017: opubl. 04.04.2018, Byul. No. 10.
47. Silin I., Dertmann C., Cvetkovi`c V. S., Stopic S., Friedrich B. Prevention of Silica Gel Formation for Eudialyte Study Using New Digestion Reactor. *Minerals*, 2024, No. 14, pp. 124. <https://doi.org/10.3390/min14020124>
48. Lebedev V. N. *Sposob pererabotki e`vdialitovogo koncentrata* [Method of processing eudialyte concentrate], Patent No. 2183225 C1 Rossijskaya Federaciya, opubl. 10.06.2002.
49. Lebedev V. N. Sulfuric acid technology for processing of eudialyte concentrate. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2003, Vol. 76, No. 10, pp. 1559–1563. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000015712.10513.94
50. Dibrov I. A., Chirkst D. E., Litvinova T. E. Thermodynamic study of acidic breakdown of eudialite concentrate. *Rus. J. Appl. Chem.*, 1996, Vol. 69, No. 5, pp. 651–653.
51. Lokshin E`. P., Tareeva O. A., Drogobuzhskaya S. V. Puti utilizacii kremnezolej — otxodov pererabotki e`vdialitovogo koncentrata [Ways of utilization of silica salts — waste from processing of eudialyte concentrate]. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2023, Vol. 31, No. 4, pp. 421–427. DOI:10.15372/KhUR2023485 (In Russ.).
52. Lokshin E`. P., Tareeva O. A., Drogobuzhskaya S. V., Belikov M. L. Vy`delenie redkix metallov iz sorbentov processa sorbcionnoj konversii e`vdialitovogo koncentrata [Isolation of rare metals from sorbents of the process of sorption conversion of eudialyte concentrate]. *Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2023, Vol. 31, No. 4, pp. 414–420. DOI:10.15372/KhUR2023484 (In Russ.).
53. Lokshin E`. P. Sorbcionnaya konversiya — perspektivny`j metod pererabotki redkozemel`nogo syr`ya. // Trudy` Kol`sogo nauchnogo centra RAN [Sorption conversion is a promising method of processing rare earth raw materials]. *Ximiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and materials science], 2018. Issue 2. Part 1, No. 1 (9), pp. 154–159. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159 (In Russ.).
54. Yashnikova O. M., Kolenkova M. A., Sazhina V. A. i dr. Issledovaniya po izvlecheniyu cirkoniya, niobiya i RZE` iz e`vdialitovogo koncentrata [Studies on the extraction of zirconium, niobium and REE from eudialyte concentrate]. *Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy], 1982, No. 1, pp. 118–120. (In Russ.).

55. Kolenkova M. A., Yashnikova O. M., Ermakova E. V. i dr. Sovmestnoe vy`delenie cirkoniya i niobiya iz sernokislyx rastvorov [Joint isolation of zirconium and niobium from sulfuric acid solutions]. *Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy], 1984. No. 4, pp. 121–123. (In Russ.).
56. Kolenkova M. A., Yashnikova O. M., Shumejko V. I. i dr. Izuchenie processa izvlecheniya redkozemel`ny`x e`lementov iz kremnezemistogo ostatka e`vdialitovogo koncentrata [Study of the process of extraction of rare earth elements from the silica residue of eudialyte concentrate]. *Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy], 1983, No. 6, pp. 111–112. (In Russ.).
57. Masloboev V. A., Lebedev V. N. *Redkozemel`noe sy`r`e Kol`skogo poluostrova i problemy` ego kompleksnoj pererabotki* [Rare earth raw materials of the Kola Peninsula and the problems of its complex processing]. Apatity, KNCz RAN, 1991, 150 p.
58. Zolotareva E. K., Sharonov A. I., Axnazarova S. A. i dr. Optimizaciya kislotnogo vskry`tiya e`vdialita [Optimization of acidic exposure of eudialite]. *Ximiko-metallurgicheskaya pererabotka mineral`nogo i texnologicheskogo sy`r`ya Kol`skogo poluostrova* [Chemical and metallurgical processing of mineral and technological raw materials of the Kola Peninsula]. Apatity, KNCz RAN, 1988, pp. 33–38. (In Russ.).
59. Chekmarev A. I., Chizhevskaya S. V., Ponomarev N. A., Zolotareva E. Yu. Optimizaciya processa sernokislotnogo vskrytiya evdialitovogo koncentrata [Optimization of the process of sulfuric acid opening of eudialyte concentrate]. *Trudy MXTI im. D.I. Mendeleeva. Ximiya i texnologiya redkix metallov* [Proc. Mendeleev Moscow Institute. Chemistry and technology of rare metals], 1986, Vy`p. 143, pp. 3–10. (In Russ.).
60. Lebedev V. N., Rudenko A. V. Vydelenie redkozemel`ny`x e`lementov pri sernokislotnom razlozhenii e`vdialita [Isolation of rare earth elements during sulfuric acid decomposition of eudialyte]. *Ximicheskaya texnologiya* [Chemical Technology], 2002, No. 12, pp. 27–30. (In Russ.).
61. Lebedev V. N. *Sposob pererabotki evdialitovogo koncentrata* [Method of processing eudialyte concentrate], Patent No. 2183225 Rossijskaya Federaciya, MPK S 22 V 34/14, zayavl. 05.02.2001, opubl. 10.06.2002.
62. Lebedev V. N. Sernokislotnaya texnologiya e`vdialitovogo koncentrata [Sulfuric acid technology of eudialyte concentrate]. *Zhurnal prikladnoj ximii* [J. Appl. Chem.], 2003, Vol. 76, No. 10, pp. 1601–1605. (In Russ.).
63. Lebedev V. N., Shhur T. E., Majorov D. V., Popova L. A., Serkova L. P. Osobennosti kislotnogo razlozheniya evdialita i nekotory`x redkometall`ny`x koncentratov Kol`skogo poluostrova [Features of acid decomposition of eudialyte and some rare metal concentrates of the Kola Peninsula]. *Zhurnal prikladnoj ximii* [J. Appl. Chem.], 2003, Vol. 76, No. 8, pp. 1233–1237. (In Russ.).
64. Luczkij D. S., Litvinova T. E., Cheremisina O. V. i dr. *Sposob povysheniya fil`truemosti pul`p pri sernokislotnoj pererabotke evdialitovogo koncentrata* [A method for increasing the filterability of pulps during sulfuric acid processing of eudialyte concentrate], Patent No. 2626121 Rossijskaya Federaciya, MPK S 22 V 59/00, zayavl. 16.12.2015, opubl. 21.07.2017.
65. Vofienkaul D., Birich A., Muller N. et al. Hydrometallurgical Processing of Eudialyte Bearing Concentrates to Recover Rare Earth Elements Via Low-Temperature Dry Digestion to Prevent the Silica Gel Formation. *J. Sustain. Metall.*, 2017, No. 3, pp. 79–89.]
66. Davries P., Stopic S., Balomenos E. et al. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation. *Miner. Eng.*, 2017, Vol. 108, pp. 115–122.
67. Balinski A., Atanasova P., Wiche O. et al. Recovery of REEs, Zr(+Hf), Mn and Nb by H₂SO₄, leaching of eudialyte concentrate. *Hydrometallurgy*, 2019, Vol. 186, pp. 176–186.
68. Balinski A., Atanasova P., Wiche O. et al. Selective Leaching of Rare Earth Elements (REEs) from Eudialyte Concentrate after Sulfation and Thermal Decomposition of Non-REE Sulfates. *Minerals*, 2019, Vol. 9, pp. 522.
69. Ma Y., Stopic S., Gronen L., Friedrich B. Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂, as a promoter. *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 181, pp. 206–214.
70. Chanturia V. A., Minenko V. G., Koporulina E. V., Ryazantseva M. V., Samusev A. L. Influence of acids on extraction efficiency of zirconium and rare earth metals in eudialyte concentrate leaching. *J. Mining Sci.*, 2019, Vol. 55, No. 6, pp. 984–994. DOI:10.1134/S106273911906637X
71. Chanturiya V. A., Chanturiya E. L., Minenko V. G., Samusev A. L. Intensifikaciya processa kislotnogo vy`shhelachivaniya e`vdialitovogo koncentrata na osnove ispol`zovaniya e`nergeticheskix vozdeystvij [Intensification of the acid leaching process of eudialyte concentrate based on the use of energy effects]. *Obogashhenie rud* [Ore processing], 2019, No. 3, pp. 29–36. DOI:10.17580/or.2019.03.05 (In Russ.).
72. Zaitsev V. A., Gruzdeva A. A., Starshinova N. P., Khamizov R. Kh., Kogarko L. N. O kremnezemistom gele, obrazuyushhemsya pri razlozhenii e`vdialitovogo koncentra [On the gel of silica formed by the acid decomposition of eudialite concentrate]. *Vestnik Otd. nauk Zemle* [Bulletin of ONZ RAS], 2012, No. 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG (In Russ.).

73. Schønswandt H. K., Barnes G. B., Ulrich T. Chapter 5. A Description of the World-Class Rare Earth Element Deposit, Tanbreez, South Greenland. Rare Earths Industry, 2016, pp. 73–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00005-X>
74. Ackrén M. Public Consultation Processes in Greenland Regarding the Mining Industry. Arctic Review on Law and Politics, 2016, No. 7 (1). <https://doi.org/10.17585/arctic.v7.216>
75. Friedrich B., Voßenkaul D., Stopic S. Gel avoidance in leaching of high silica containing ores — a case study for eudialyte concentrates. J. Sustain. Metall., 2017, No. 3, pp. 79–89. DOI:10.1007/s40831-016-0084-2
76. Silin I., Gürsel D., Büchter C., Weitkämper L., Wotruba H. Recovery of Catapleite and Eudialyte from Non-Magnetic Fraction of Eudialyte ore Processing of Norra Kärr Deposit. Minerals, 2022, No. 12, pp. 19. <https://doi.org/10.3390/min12010019>
77. Stark T., Silin I., Wotruba H. Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Karr. J. Sustain. Metall., 2017, No. 3, pp. 32–38. DOI:10.1007/s40831-016-0073-5
78. Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and Leaching Study of Norra Karr Eudialyte Mineral. Conference: Rare Metals Technology at: Phoenix, Arizona, 2018, Vol. TMS Annual Meeting, pp. 39–51.
79. Chanturiya V. A., Nikolaev A. I., Aleksandrova T. N. Innovacionny`e e`kologicheski bezopasny`e processy izvlecheniya redkix i redkozemel`nyx elementov iz kompleksnyx rud slozhnogo veshhestvennogo sostava [Innovative environmentally friendly processes for the extraction of rare and rare earth elements from complex ores of complex material composition]. Geologiya rudnyx mestorozhdenij [Geology of ore deposits], 2023, Vol. 65, No. 5, pp. 402–415. DOI:10.31857/S0016777023050040 (In Russ.).
80. Davris P., Stopic S., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., Friedrich B. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation. Minerals Engineering, 2017, Vol. 108, pp. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.011>
81. Ma Y., Stopic S., Gronen L., Milivojevic M., Obradovic S., Friedrich B. Neural Network Modeling for the Extraction of Rare Earth Elements from Eudialyte Concentrate by Dry Digestion and Leaching. Metals, 2018, No. 8, pp. 267. doi:10.3390/met8040267
82. Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical Treatment of an Eudialyte Concentrate for Preparation of Rare Earth Carbonate. Johnson Matthey Technol. Rev., 2019, Vol. 63 (1). <https://doi.org/10.1595/205651318X15270000571362>
83. Zaxarov V. I., Voskoboynikov N. B., Skiba G. S., Solov`ev A. V., Majorov D. V., Matveev V. A. Razrabotka solyano-kislotnoj tehnologii kompleksnoj pererabotki e`vdialita [Development of hydrochloric acid technology for complex processing of eudialyte]. Zapiski Gornogo instituta [Notes of the Mining Institute], 2005, Vol. 165, pp. 83–85. (In Russ.).
84. Skiba G. S., Zaxarov V. I., Solov`ev A. V. i dr. Ukrupnenny`e ispy`taniya solyanokislotnogo vskry`tiya e`vdialita [Extended tests of hydrochloric acid autopsy of eudialyte]. Materialy nauch.-texn. konf. «Nauchnye osnovy ximii i tehnologii pererabotki kompleksnogo syr`ya i sinteza na ego osnove funkcional`ny`x materialov» [Materials of scientific and technical conf. "Scientific foundations of chemistry and technology of processing complex raw materials and synthesis of functional materials based on it"]. Apatity, KNCz RAN, 2008, Chast` 1, pp. 172–174. (In Russ.).
85. Chizhevskaya S. V., Povetkina M. V., Chekmarev A. M., Avvakumov E. G. Vliyanie mexanicheskoy aktivacii na process razlozheniya cirkonosilikatov mineral`ny`mi kislotami [The effect of mechanical activation on the decomposition of zirconosilicates by mineral acids]. Ximiya v interesax ustojchivogo razvitiya [Chemistry in the interests of sustainable development], 1998, Vol. 6, No. 3, pp. 199–205. (In Russ.).
86. Matveev V. A., Kalinnikov V. T., Majorov D. V., Krasikov S. A. Sposob pererabotki e`vdialitovogo koncentrata: patent № 2522074 Rossijskaya Federaciya, MPK C22B 59/00, C22B 34/14, C22B 3/06 (2006.01); № 2013121267/02 [Method of processing eudialyte concentrate: Patent No. 2522074 Russian Federation, IPC C22B 59/00, C22B 34/14, C22B 3/06 (2006.01); No. 2013121267/02], zayavl. 07.05.2013, opubl. 10.07.2014, Byul. № 20.
87. Shtutsa M. G., Zubkova M. Yu., Ziganshin. G., Koparulina E. S., Sviridov A. M., Kardapolov A. V. Sposob pererabotki e`vdialitovogo koncentrata: patent RU 2742330 C1 № 2020127458 [Method of processing eudialyte concentrate: patent RU 2742330 No. C1 2020127458], zayavl. 18.08.2020, opubl. 04.02.2021.
88. Bogaty`reva E. V., Ermilov A. G., Chub A. V., Viktorova O. V. Sposob vskry`tiya e`vdialitovogo koncentrata Patent № 2677571 Rossijskaya Federaciya, MPK C22B 59/00, C22B 3/08, C22B 34/00(2006.01) [Method of opening eudialyte concentrate Patent No. 2677571 Russian Federation, IPC C22B 59/00, C22B 3/08, C22B 34/00(2006.01)], zayavl. 14.05.2018, opubl. 17.01.2019, Byul. № 2.
89. Bogaty`reva E. V., Chub A. V., Ermilov A. G., Xoxlova O. V. E`ffektivnost` shhelочно-kislotnogo sposoba kompleksnogo vy`shhelachivaniya e`vdialitovogo koncentrata. Ch. 1 [The effectiveness of the alkaline-acid method of complex leaching of eudialyte concentrate. Part 1]. Cvetnye metally [Non-ferrous metals], 2018, No. 7, pp. 57–61. (In Russ.).

90. Bogaty`reva E. V., Chub A. V., Ermilov A. G., Xoxlova O. V. E`ffektivnost` shhelочно-kislotnogo sposoba kompleksnogo vy`shhelachivaniya e`vdialitovogo koncentrata. Ch. 2 [The effectiveness of the alkaline-acid method of complex leaching of eudialyte concentrate. Part 2]. *Czvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 8, pp. 69–74. (In Russ.).
91. Chanturiya V. A., Minenko V. G., Samusev A. L., Koporulina E. V., Kozhevnikov G. A. Fiziko-ximicheskoe i e`nergeticheskoe vozdejstvie na process vy`shhelachivaniya e`vdialitovogo koncentrata [Physico-chemical and energy effects on the leaching process of eudialyte concentrate]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk. Nauki o Zemle* [Reports of the Russian Academy of Sciences. Earth Sciences], 2022, Vol. 505, No. 2, pp. 149–158. DOI:10.31857/S2686739722080060 (In Russ.).
92. Yun Y., Stopic S., Friedrich B. Valorization of Rare Earth Elements from a Steenstrupine Concentrate Via a Combined Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Method. *Minerals*, 2020, No. 10, pp. 248. doi:10.3390/min10030248
93. Bogaty`reva E. V., Xoxlova O. V., Murav`eva E. A., Dolgov A. V. Termodinamicheskaya ocenka veroyatnosti reakcij, protekayushhix pri shhelоchnom razlozhenii e`vdialitovogo koncentrata [Thermodynamic estimation of the probability of reactions occurring during the alkaline decomposition of eudialyte concentrate]. *Czvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 3, pp. 46–56. doi:10.17580/tsm.2018.03.07 (In Russ.).
94. Hedrich S., Breuker A., Martin M., Schippers A. Rare earth elements (bio)leaching from zircon and eudialyte concentrates. *Hydrometallurgy*, 2023, Vol. 219, pp. 106068. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106068>
95. Lim. H. Leaching of Rare Earths from Eudialyte Concentrate. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev.*, 2020, Vol. 42 (2), pp. 1–12.
96. Chizhevskaya S. V., Chekmarev A. M., Klimenko O. M. et al. Nontraditional methods of treating high-silicon ores containing rare elements. *Extended Abstracts of Hydrometallurgy*, 1994, pp. 219–228.
97. Chekmarev A. M. *Sol`vommetallurgiya — perspektivnoe napravlenie metallurgii redkix i czvetnyx metallov* [Solvometallurgy is a promising area of metallurgy of rare and non-ferrous metals]. Moskva, Atomenergoizdat, 2004, 189 p.
98. Krasikov S. A., Upolovnikova A. G., Agafonov S. N. i dr. Povedenie e`lementov pri alyuminotermicheskom vosstanovlenii e`vdialitovogo koncentrata [Behavior of elements during aluminothermic reduction of eudialyte concentrate]. *Czvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2013, No. 12, pp. 62–66. (In Russ.).
99. Krasikov S. A., Upolovnikova A. G., Sitnikova O. A. i dr. Fazoobrazovanie pri karbotermicheskom vosstanovlenii e`vdialitovogo koncentrata [Phase formation during carbothermic reduction of eudialyte concentrate]. *Metally* [Metals], 2013, No. 4, pp. 8–12. (In Russ.).
100. Krasikov S. A., Matveev V. A., Majorov D. V., Zhilina E. M., Agafonov S. N. Perspektivnost` sochetaniya gidro- i piroximicheskix metodov pri pererabotke e`vdialitovy`x koncentratov [The prospects of combining hydro- and pyrochemical methods in the processing of eudialyte concentrates]. *Trudy Kol`skogo nauchnogo centra RAN* [Proc. Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015. No. 5 (31), pp. 73–75. (In Russ.).
101. Lokshin E. P., Lebedev V. N. *Razrabotka i optimizaciya texnologicheskix sxem vydeleniya redkix i redkozemel`nyx elementov iz prirodnoho i tenogennogo syr`ya: otchet o NIR* [Development and optimization of technological schemes for the extraction of rare and rare-earth elements from natural and anthropogenic raw materials: research report]. Apatity`, KNCz RAN, 1997. 201 s. № GR 01.9.50 003625.
102. Korovin S. S., Drobot D. V., Fedorov P. I. *Redkie i rasseyannye elementy. Ximiya i texnologiya* [Rare and scattered elements. Chemistry and technology]. Moskva, MISIS, 1999, kniga II, 464 p.
103. Nechaev A. V., Polyakov E. G., Kardapolov A. V., Koparulina E. S. Loparit i e`vdialit v perspektivax razvitiya redkometall`noj promy`shlennosti Rossii [Loparite and eudialyte in the prospects for the development of the Russian rare metal industry]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2021, No. 5, pp. 51–56. (In Russ.).
104. Bazaj A. V., Goryainov P. M., Elizarova I. R., Ivanyuk G. Yu., Kalashnikov A. O., Konoplyova N. G., Mixajlova Yu. A., Paxomovskij Ya. A., Yakovenchuk V. N. Novy`e danny`e o redkozemel`nom potencie Murmanskoy oblasti [New data on the rare earth potential of the Murmansk region]. *Vestnik Kol`skogo nauchnogo centra RAN* [Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2014, No. 4 (19), pp. 50–65. (In Russ.).
105. Drobot D. V., Detkov P. G., Cherny`shova O. V. Istoriya sozdaniya xlornoj metallurgii redkix i czvetny`x metallov: pervaya publikaciya i sovremennoe sostoyanie. [The history of the creation of chlorine metallurgy of rare and non-ferrous metals: the first publication and the current state]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2022, No. 5 (116), pp. 27–40. (In Russ.).
106. Korshunov B. G., Stefanyuk S. L. *Vvedenie v xlorную metallurgiyu redkix elementov* [Introduction of rare elements to chlorine metallurgy]. Moskva, Metallurgiya, 1970, 344 p.

107. Morozov I. S. *Fiziko-ximicheskie osnovy xlornoj metallurgii redkix metallov. Issledovaniya po teoreticheskoy i prikladnoj neorganicheskoy khimii* [Physico-chemical fundamentals of chlorine metallurgy of rare metals. Research in theoretical and applied inorganic chemistry]. Moskva, Nauka, 1971, pp. 238–253.
108. Morozov I. S. *Primenenie klora v metallurgii redkix i cvetnykh metallov* [The use of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. Moskva, Nauka, 1966, 244 p.
109. Semenov A. A., Czurika A. A., Uxov S. A., Lizunov A. V. *Sposob polucheniya tetraxloridov redkix metallov s ispol'zovaniem sery: patent RF № 2797475 C2* [Method for the production of rare metal tetrachlorides using sulfur: RF Patent No. 2797475 C2], opubl. 06.06.2023, Byul. № 16.
110. Semenov A. A., Czurika A. A., Uxov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Tananaev I. G. Tioxlorirovanie v tehnologii titana, cirkoniya i gafniya [Thiochlorination in the technology of titanium, zirconium and hafnium]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2023, No. 1 (117), pp. 86–110. (In Russ.).
111. Czurika A. A., Semenov A. A., Uxov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Chekinov S. I., Seleznev A. O. Poluchenie tetraxlorida cirkoniya xlorirovaniem cirkona i oksida cirkoniya v prisutstvii sery [Production of zirconium tetrachloride by chlorination of zircon and zirconium oxide in the presence of sulfur]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2020, No. 1 (102), pp. 82–106 (In Russ.).
112. Semenov A. A., Czurika A. A., Uxov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Tananaev I. G. Tioxlorirovanie — perspektivnyj metod pererabotki syr'ya redkix metallov [Thiochlorination is a promising method of processing raw materials of rare metals]. *Analitika* [Analytics], 2023, Vol. 13, No. 4, pp. 282–295. (In Russ.).
113. Eriksen D., Forrester K. and Saxon M. Leaching of Eudialyte — The Silicic Acid Challenge. *Rare Metal Technology* 2020. Cham., Springer, 2020, pp. 169–175.
114. Kononov M. E., Kulakov A. N., Paxomovskij Ya. A., Masloboev V. A. *Sposob polucheniya plavlenykh ogneporov: a. s. №1333670 MKI C01G 25/02* [Method of obtaining fused refractories: A. S. No.1333670 MKI C01G 25/02], zayavl. 12.02. 1986., opubl. 30.08.87
115. O vnesenii izmenenij v federal'ny'e normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoj energii «Sbor, pererabotka, xranenie i kondicionirovanie zhidkix radioaktivny'x otxodov. Trebovaniya bezopasnosti» (NP-019-15), utverzhdennye prikazom Federal'noj sluzhby po e'kologicheskomu, texnologicheskomu i atomnomu nadzoru ot 25 iyunya 2015 g. № 242: prikaz Federal'noj sluzhby po e'kologicheskomu, texnologicheskomu i atomnomu nadzoru No. 299 ot 13 sentyabrya 2021 g. [On Amendments to the Federal Norms and Rules in the field of the use of atomic energy "Collection, processing, storage and conditioning of liquid radioactive waste. Safety Requirements" (NP-019-15)' approved by Order No. 242 of the Federal Environmental, Technological and Nuclear Supervision Service dated June 25, 2015: Order No. 299 of the Federal Environmental, Technological and Nuclear Supervision Service dated September 13, 2021]. *Rossiyskaya gazeta* [Rossiyskaya Gazeta], 2021, 20 oktyabrya.
116. Kryukov V. A., Yatsenko V. A., Kryukov Ya. V. Rare Earth Industry — How to take advantage of opportunities. *Gornaya promyshlennost* [Russian Mining Industry], 2020, No. 5, pp. 68–84. (In Russ.). DOI:10.30686/1609-9192-2020-5-68-84
117. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y., Aksenov S. M., Tananaev I. G. Recovery of Uranium, Thorium and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate. *Minerals*, 2022, Vol. 12, pp. 1469. DOI:10.3390/min12111469
118. Safiulina A. M., Semenov A. A., Lizunov A. V., Lesina I. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tananaev I. G. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones. *Radiochemistry*, 2022, Vol. 64, No. 6, pp. 713–720. DOI:10.1134/S1066362222060078
119. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Ivanov A. V., Borisova N. E., Matveev P. I., Aksenov S. M., Ivanets D. V. Uranium (VI), Thorium (IV), and Lanthanides (III) Extraction from the Eudialyte Concentrate Using the N,O-Hybrid Heterocyclic Reagents. *Metals*, 2025, Vol. 15 (5), pp. 494; <https://doi.org/10.3390/met15050494>
120. Barrans R. E., McAlister D. R., Herlinger A. W., Ferraro J. R. Hydrogen bonding in aggregates of dialkyl-substituted diphosphonic acids and monofunctional analogues. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1999, Vol. 17, No. 5, pp. 1195–1217.
121. Chiarizia R., Barrans R. E., Ferraro J. R., Herlinger A. W., McAlister D. R. Aggregation of dialkyl-substituted diphosphonic acids and its effect on metal ion extraction. *Sep. Sci. Technol.*, 2001, Vol. 36, No. 5–6, pp. 687–708.
122. Chiarizia R., McAlister D. R., Herlinger A. W. Trivalent Actinide and Lanthanide Separations by Dialkyl-Substituted Diphosphonic Acids. *Sep. Sci. Technol.*, 2005, Vol. 40, pp. 69–90.

123. Safiulina A. M., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y. Liquid- and solid-phase extraction of uranium (VI), thorium (IV), and rare earth elements (III) from nitric acid solutions using acid-type phosphoryl-containing podands. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2019, Vol. 64, No. 4, pp. 536–542. DOI:10.1134/S0036023619040181
124. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Grigor'ev M. S., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of *f*-elements: 1. Synthesis and comparison of podands different in polyether chain length and structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, Vol. 64, pp. 161–168. DOI:10.1007/s11172-015-0837-2
125. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of *f*-elements: 2. Synthesis and comparison of podands different in terminal group structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, Vol. 64, pp. 169–175. DOI:10.1007/s11172-015-0838-1
126. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Brel V. K., Nifant'ev E. E., Lizunov A. V., Semenov A. A., Grigor'ev M. S. A phosphorylated ketone, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one, as a new effective extractant for the recovery and separation of lanthanides in the eudialyte processing. *Doklady Chemistry*, 2015, Vol. 460 (2), pp. 57–60. DOI:10.1134/S001250081502007X
127. Man G. T., Iordache A. M., Popescu D. I., Zgavarogea I. R., Şuţan N. A. Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability. *Toxics*, 2026, Vol. 14, pp. 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>

Информация об авторах

Алфия Минеровна Сафиулина — доктор химических наук, главный научный сотрудник, доцент;

Игорь Петрович Лобач — аспирант;

Евгений Андреевич Родионов — студент;

Александр Александрович Семенов — кандидат химических наук, главный эксперт;

Станислав Анатольевич Ухов — старший научный сотрудник;

Алексей Владимирович Лизунов — кандидат технических наук, директор отделения научно-исследовательского отделения специальных неядерных материалов и изотопной продукции;

Руслан Хажсетович Хамизов — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор;

Дмитрий Васильевич Иванец — заместитель директора по технологическому развитию;

Иван Гундарович Тананаев — доктор химических наук, профессор, академик РАН, директор.

Information about the authors

A. M. Safiulina — DSc (Chemistry), Chief Researcher, Associate Professor;

I. P. Lobach — graduate student;

E. A. Rodionov — student;

A. A. Semenov — PhD (Chemistry), Chief Expert;

S. A. Ukhov — Senior Researcher;

A. V. Lizunov — PhD (Engineering), Director of the Research Department of Special Non-Nuclear Materials and Isotope;

R. Kh. Khamizov — DSc (Chemistry), Professor, Corresponding Member of the RAS, director;

D. V. Ivanets — Deputy Director for Technological Development;

I. G. Tananaev — DSc (Chemistry), Professor, Academician of the RAS, director.

Статья поступила в редакцию 21.04.2026; одобрена после рецензирования 28.04.2026; принята к публикации 28.04.2026.

The article was submitted 21.04.2026; approved after reviewing 28.04.2026; accepted for publication 28.04.2026.

Научная статья
УДК 66.061.34
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.007

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ, ИЗ ЛИСТЬЕВ *VACCINIUM VITIS-IDAEA* L. В СРЕДЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Алена Алексеевна Койгерова¹, Никита Сергеевич Цветов²

^{1,2}Научный центр медико-биологических исследований адаптации человека в Арктике КНЦ РАН, Апатиты, Россия

¹a.koygerova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

²n.tsvetov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1356-2259>

Аннотация

Рассмотрены особенности кинетики ультразвуковой экстракции суммы веществ, проявляющих антиоксидантную активность в отношении восстановления ионов металлов, из листьев брусники обыкновенной. В качестве растворителей использованы легкоплавкие водородно-связанные комплексы состава [Bet][Lac][H₂O]₃ [ChCl][Lac]₁₀[H₂O]₃ и [ChCl][MA][H₂O]₁₀ (Bet — бетаин, ChCl — хлорид холина, Lac — молочная кислота, MA — малоновая кислота), которые в некоторых источниках относятся к глубоким эвтектическим растворителям. Приведено сравнение констант скоростей, равновесных выходов и коэффициентов диффузии в различных растворителях. Полученные данные способствуют развитию теоретических основ экстракционных процессов в применении к растительному сырью, доступному в Арктической зоне России.

Ключевые слова:

экстракция, антиоксидантная активность, глубокие эвтектические растворители, Арктика

Финансирование

Грант РНФ № 25-25-00287.

Для цитирования:

Койгерова А. А., Цветов Н. С. Изучение кинетики ультразвуковой экстракции веществ, обладающих антиоксидантной активностью, из листьев *Vaccinium vitis-idaea* L. в среде легкоплавких водородно-связанных комплексов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 77–85. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.007

Original article

STUDY OF THE KINETICS OF ULTRASONIC EXTRACTION OF SUBSTANCES WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY FROM THE LEAVES OF *VACCINIUM VITIS-IDAEA* L. IN THE MEDIA OF LOW-MELTING HYDROGEN-BOUND COMPLEXES

Alena A. Koygerova¹, Nikita S. Tsvetov²

^{1,2}Technologies Scientific Center for medical and biological research of human adaptation in the Arctic of the KSC RAS, Apatity, Russia

¹a.koygerova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8843-0122>

²n.tsvetov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1356-2259>

Abstract

The study examines the kinetics of ultrasonic extraction of compounds exhibiting antioxidant activity with respect to the reduction of metal ions from the leaves of *Vaccinium vitis-idaea* (common lingonberry). Low-melting hydrogen-bonded complexes, namely [Bet][Lac][H₂O]₃ [ChCl][Lac]₁₀[H₂O]₃ and [ChCl][MA][H₂O]₁₀ (where Bet is betaine, ChCl is choline chloride, Lac is lactic acid, and MA is malonic acid), were used as solvents. These complexes are classified in some sources as deep eutectic solvents. A comparison of rate constants, equilibrium yields, and diffusion coefficients in various solvents is presented. The obtained data contribute to the development of theoretical foundations of extraction processes as applied to plant raw materials available in the Arctic zone of Russia.

Keywords:

Extraction, antioxidant activity, deep eutectic solvents, Arctic

Funding

This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 25-25-00287.

For citation:

Koigerova A. A., Tsvetov N. S. Study of the kinetics of ultrasonic extraction of substances with antioxidant activity from the leaves of *Vaccinium vitis-idaea* L. in the media of low-melting hydrogen-bound complexes // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 77–85. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.007

Введение

Брусника обыкновенная (*Vaccinium vitis-idaea* L.) является ценным фармакопейным растением, содержащим флавоноиды, фенольные кислоты, гликозиды гидрохинона, что обуславливает широкий спектр биологических активностей ее экстрактов [1–8]. Большую роль играют антиоксидантные свойства экстрагируемых метаболитов [9]. В то же время антиоксидантные свойства могут теряться со временем и даже в ходе процессов экстракции ввиду окисления растительных метаболитов. В связи с этим принципиально важным является развитие технологий более эффективной экстракции, способствующей сохранению антиоксидантных свойств.

Одним из перспективных направлений экстракции биологически активных соединений из растительного материала является применение более экологически чистых растворителей взамен традиционным — летучим и горючим, а подчас и токсичным — растворителям. Альтернативой последним являются легкоплавкие водородно-связанные комплексы, называемые в литературе чаще всего глубокими эвтектическими растворителями [10–14]. Эти смеси негорючие, нелетучие и по своим свойствам похожи на среды, встречающиеся в природе (цитоплазматическая жидкость, роса, мед). Такие системы, состоящие из «природных» компонентов выделяются в отдельный класс натуральных глубоких эвтектических растворителей [15]. С терминологической точки зрения не все известные составы, называемые «эвтектическими» могут так называться: во-первых, в состав этих смесей зачастую входит вода, которая участвует в образовании сети прочных водородных связей [16]; во-вторых, «эвтектическими» называют смеси одних и тех же компонентов с разными молярными соотношениями [10, 11, 17], что некорректно с термодинамической точки зрения. Поэтому более правильно называть такие смеси легкоплавкими водородно-связанными комплексами (ЛПВСК), подчеркивая тем самым структурные особенности этих смесей.

При использовании ЛПВСК в экстракции различных биологически активных веществ важно учитывать кинетику процесса: это позволяет находить подходящие времена экстракции. Некоторые составы ЛПВСК ранее были использованы для извлечения фенольных соединений из листьев *V. vitis-idaea* [18], однако зависимости антиоксидантной активности получаемых экстрактов от времени экстракции было уделено относительно мало внимания.

Целью настоящего исследования было математическое моделирование экспериментальных данных об изменении антиоксидантной активности экстрактов в ходе ультразвуковой экстракции в среде легкоплавких водородно-связанных комплексов состава $[\text{Bet}][\text{Lac}][\text{H}_2\text{O}]_3$ $[\text{ChCl}][\text{Lac}]_{10}[\text{H}_2\text{O}]_3$ и $[\text{ChCl}][\text{MA}][\text{H}_2\text{O}]_{10}$ (Bet — бетаин, ChCl — хлорид холина, Lac — молочная кислота, MA — малоновая кислота) с использованием уравнений псевдореакции второго порядка и второго закона Фика.

Материалы и методы

Растительное сырье и реактивы. В работе использовали коммерчески доступное сырье листьев брусники (Красногорсклексредства, Россия), реактивы: молибдат аммония, дигидрофосфат калия, (ХЧ, «Вектон», Россия), молочную кислоту (80 % «Вектон», Россия), бетаин (> 95 %, «Химфармпродукт», Россия), хлорид холина (99 %, Rongsheng Biotech, Китай), концентрированную серную кислоту (ХЧ, «Невареактив», Россия), аскорбиновую кислоту (> 99,7 %, Hugestone, Китай) и деионизированную воду, полученную с помощью системы очистки воды “Millipore Element” (Millipore, США).

Приготовление растворителей. Навески исследуемых веществ были взвешены с использованием аналитических весов CAS CAUW 120D Ver. NO 2.3.3 (“CAS Corporation”, Южная Корея), смешаны и выдержаны при температуре 70–80 °С в сушильном шкафу до образования гомогенной жидкости. В работе были получены растворители состава бетаин + молочная кислота + вода в молярном соотношении 1:1:3, хлорид холина + молочная кислота + вода в молярном соотношении 1:10:3 и хлорид

холина + малоновая кислота + вода в молярном соотношении 1:1:10. Поскольку указанные составы рассматриваются как водородно-связанные комплексы, их можно обозначить как $[\text{Bet}][\text{Lac}][\text{H}_2\text{O}]_3$ $[\text{ChCl}][\text{Lac}]_{10}[\text{H}_2\text{O}]_3$ и $[\text{ChCl}][\text{MA}][\text{H}_2\text{O}]_{10}$ (Bet — бетаин, ChCl — хлорид холина, Lac — молочная кислота, MA — малоновая кислота).

Экстракция и определение антиоксидантной активности. Растительное сырье измельчали и пропускали через сито с диаметром ячеек 1 мм. Удаляли фракцию диаметром менее 0,3 мм. Навески растительного материала по 0,05 г смешивали с 1 мл растворителя в завинчивающихся микропробирках. Экстракцию проводили в термостатируемой ультразвуковой ванне Вилитек VBS-3-DP («Вилитек», Россия) при температуре 45 °С в течение 10–60 мин с шагом 10 мин. Затем смеси центрифугировали 5 мин при 4000 об/мин в лабораторной центрифуге MiniSpin (Eppendorf, Германия), надосадочную жидкость декантировали.

Для определения общей антиоксидантной активности использовали фосфомолибдатный метод [19] с небольшими модификациями [18, 20]: 5 мкл исходного экстракта с помощью микрошприца вливали в 2 мл реакционного раствора (4 mM молибдата аммония и 28 mM дигидрофосфата калия в 0,6 М серной кислоте) в стеклянной вials с завинчивающейся крышкой, после чего термостатировали при 95 °С 90 мин. Затем смеси охлаждали и измеряли оптическую плотность при 750 нм в планшетном фотометре DEL-100 (Miulab, Китай). Калибровочные графики строились для каждого растворителя с использованием аскорбиновой кислоты, растворенной в соответствующем растворителе, в диапазоне концентраций 10,0–0,625 мг/мл.

Экстракции и анализы проводились в тройной повторности.

Аппроксимация. Для математического описания полученных экспериментальных данных были использованы уравнения псевдореакции второго порядка и уравнений второго закона Фика.

Процессы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья могут быть описаны по принципу псевдореакции второго порядка [9]. Скорость экстракции ν записывается уравнением

$$\nu = \frac{dY_t}{dt} = k(Y^{eq} - Y)^2, \quad (1)$$

где Y_t — выход целевых веществ в момент времени t , Y^{eq} — величина равновесного выхода целевых веществ, k — константа скорости.

Следовательно, из уравнения (1) выход целевых веществ в каждый момент времени будет вычисляться как

$$Y_t = \frac{kt(Y^{eq})^2}{1 + k \cdot t \cdot Y^{eq}}. \quad (2)$$

Чтобы найти равновесный выход (Y^{eq}) и константу скорости (k), это уравнение линеаризуется в координатах $\frac{t}{Y_t}$ от t :

$$\frac{t}{Y_t} = \frac{1}{Y^{eq}} t + \frac{1}{k(Y^{eq})^2}. \quad (3)$$

Тогда из наклона прямой, описываемой уравнением (3), можно найти равновесный выход, а из величины сдвига, зная Y^{eq} , — константу скорости.

Поскольку процессы экстракции могут складываться из двух процессов: быстрого растворения веществ, находящихся на поверхности растительной матрицы, и медленной диффузии соединений из глубины матрицы в раствор [21], — одной из характеристик процесса является время выхода процесса на стационарный режим t_R , в котором преобладают диффузионные процессы:

$$t_R = \frac{1}{k \cdot Y^{eq}}. \quad (4)$$

Для определения времени, требующегося для достижения полноты экстракции w (доли от равновесного значения), следует воспользоваться уравнением

$$t_w = \frac{w}{(1-w)k \cdot Y^{eq}}. \quad (5)$$

При применении математического аппарата, основанного на втором законе Фика, к процессам экстракции [20, 22] в скорость экстракции можно описать уравнением

$$\frac{\partial Y_t}{\partial t} = \nabla (-D \cdot \nabla \cdot Y_t). \quad (6)$$

где D — коэффициент диффузии.

Если предположить, что все частицы растительного материала сферические, то выражение (6) записывается в виде:

$$\frac{Y_t}{Y^{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2}\right), \quad (7)$$

где r — радиус частицы растительного материала.

Чтобы найти коэффициент диффузии, уравнение (7) следует линеаризовать в координатах $\ln\left(\frac{Y^{eq}}{Y_{TPC/TFC}^{eq} - Y_t}\right)$ от t :

$$\ln\left(\frac{Y^{eq}}{Y^{eq} - Y_t}\right) = \frac{D\pi^2}{r^2} t - \ln\left(\frac{\pi^2}{6}\right). \quad (8)$$

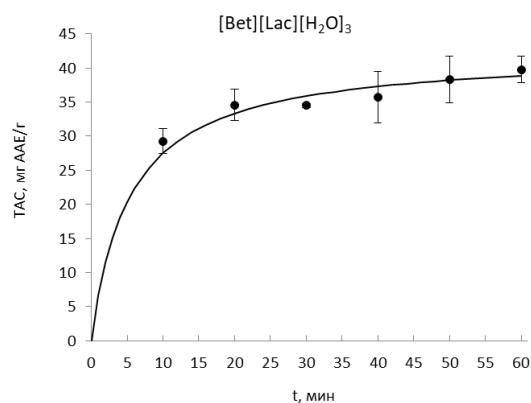
Тогда, при известном радиусе частицы растительного материала и найденной по уравнению (3) величины равновесного выхода, из наклона прямой, описываемой уравнением (8), можно найти коэффициент диффузии, однако такое описание будет справедливо для процессов, находящихся в диффузионной области.

В то же время следует иметь в виду, что величина сдвига этого уравнения $-\ln(\pi^2/6)$ полагается постоянной и равной примерно 0,4977. В реальных же процессах величина сдвига может отличаться от предполагаемой модели. Следовательно, при сравнении получаемого при аппроксимации сдвига с предполагаемым можно оценивать близость процесса к диффузионной области, а частиц — к сферической форме.

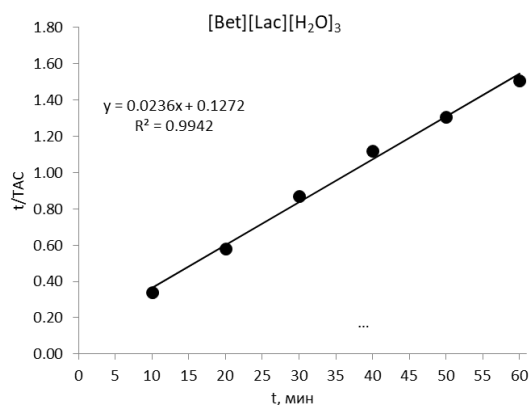
Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются уравнением (3) (рис.). Из данных аппроксимации (Таблица 1) можно увидеть, что коэффициенты детерминации для линейных уравнений выше 0,99. Рассчитанные равновесные выходы суммы веществ с антиоксидантной активностью выше для $[\text{ChCl}][\text{Lac}]_{10}[\text{H}_2\text{O}]_3$. Для этого же комплекса наблюдается самая высокая константа скорости. Медленнее всего процесс экстракции происходит в среде комплекса $[\text{Bet}][\text{Lac}][\text{H}_2\text{O}]_3$.

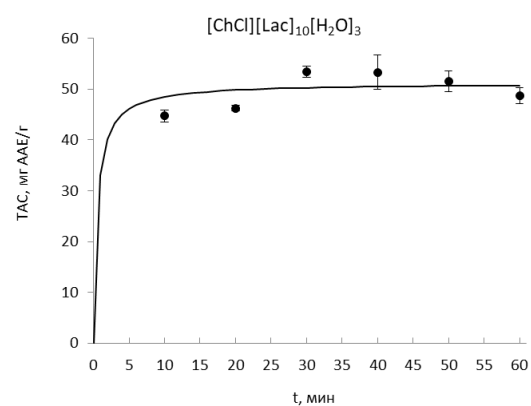
Процесс экстракции проходит на 90 % почти за 50 мин в случае комплекса $[\text{Bet}][\text{Lac}][\text{H}_2\text{O}]_3$, а в среде $[\text{ChCl}][\text{Lac}]_{10}[\text{H}_2\text{O}]_3$ достаточно всего 5 мин. Однако следует обратить внимание на характер взаимного расположения экспериментальных точек и аппроксимационной кривой для этого комплекса (график в, рис.): очевидно, после 30 мин экстракции наблюдается снижение антиоксидантной активности экстрактов при увеличении времени экстракции. Таким образом, следует с осторожностью применять подобные аппроксимации в похожих случаях.



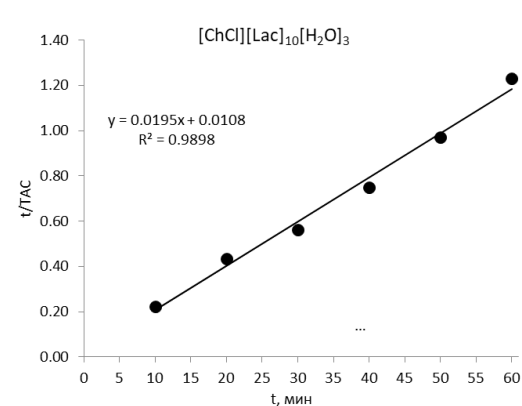
a



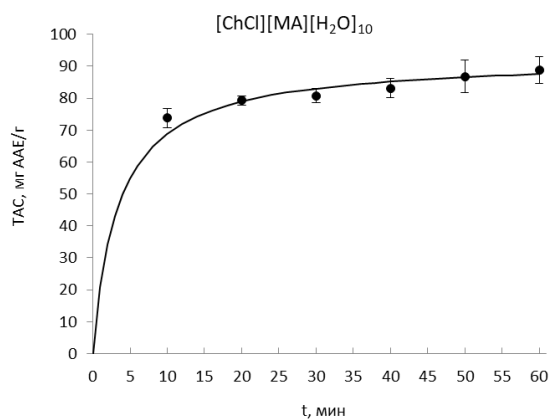
б



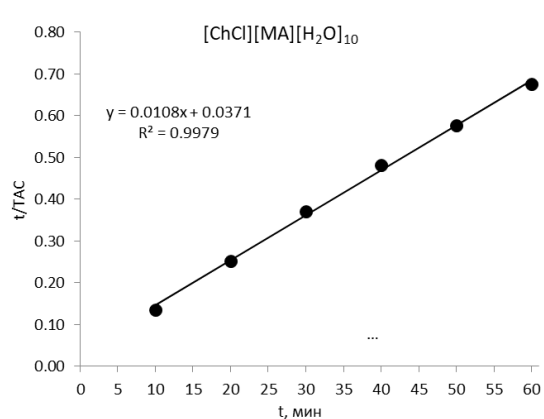
в



г



д



е

Экспериментальные данные (•) и результаты аппроксимации (—) зависимости выхода суммы веществ, обладающих антиоксидантной активностью, для ЛПВСК состава [Bet][Lac][H₂O]₃ (*a*, *б*), [ChCl][Lac]₁₀[H₂O]₃ (*в*, *г*), [ChCl][MA][H₂O]₁₀ (*д*, *е*)
Experimental data (•) and approximation results (—) of the dependence of the yield of a mixture of substances exhibiting antioxidant activity for LHBC with the following compositions: [Bet][Lac][H₂O]₃ (*a*, *b*), [ChCl][Lac]₁₀[H₂O]₃ (*c*, *d*), and [ChCl][MA][H₂O]₁₀ (*e*, *f*)

Таблица 1

Кинетические параметры процесса экстракции веществ, проявляющих антиоксидантную активность, из листьев *V. vitis-idaea* для различных составов растворителей при аппроксимации уравнением псевдореакции второго порядка
Kinetic parameters of the extraction process of substances exhibiting antioxidant activity from *V. vitis-idaea* leaves for various solvent compositions, with approximation using the pseudo-second-order reaction equation

Растворитель	Y^{eq} , мг/г	k , 1/мин	t_R , мин	R^2	t_{90} %, мин
[Bet][Lac][H ₂ O] ₃	42,3	4,4	5,4	0,994	48,4
[ChCl][Lac] ₁₀ [H ₂ O] ₃	51,2	35,4	0,6	0,990	5,0
[ChCl][MA][H ₂ O] ₁₀	43,4	21,5	1,1	0,996	30,9

Для оценки применимости уравнений второго закона Фика проводилась обработка экспериментальных данных в разных диапазонах времен, начиная от 10, 20, 30 и 40 мин (табл. 2). Брать меньший диапазон, например, 50–60 нецелесообразно из-за того, что в него попадает только две экспериментальные точки.

Таблица 2

Зависимость величины сдвига в уравнении (8)
от выбранного для аппроксимации диапазона для каждого растворителя
Dependence of the shift value in equation (8) on the range selected for approximation for each solvent

Растворитель	10–60 мин	20–60 мин	30–60 мин	40–60 мин
[Bet][Lac][H ₂ O] ₃	0,9007	0,9260	0,4386	–0,0528
[ChCl][Lac] ₁₀ [H ₂ O] ₃	–	–	–	–
[ChCl][MA][H ₂ O] ₁₀	1,2346	1,1597	0,8162	0,4626

Показано, что в случае комплекса [Bet][Lac][H₂O]₃ процесс выходит на диффузионный режим через 30 мин, для комплекса [ChCl][MA][H₂O]₁₀ несколько позднее — через 40 мин экстракции. Коэффициенты диффузии при этом составляют $1,632 \cdot 10^{-11}$ и $1,942 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Для [ChCl][Lac]₁₀[H₂O]₃ линейную аппроксимацию получить не удалось ни для одного из диапазонов. Это связано с тем, что многие экспериментальные точки лежат выше предсказанного равновесного значения, предсказанного в уравнении (3). Если же выбрать только те экспериментальные точки, которые лежат ниже предсказанного равновесного значения (для 10, 20 и 60 мин экстракции), удастся воспользоваться уравнением (8), но величина сдвига в этом случае составляет 1,9171, что показывает неприменимость модели к данному случаю. Рассчитанная величина коэффициента диффузии для экстракции в среде этого комплекса составляет $0,791 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Коэффициенты диффузии, получаемые при моделировании процессов экстракции, могут быть различными и зависящими от разных параметров. Например, при моделировании кинетики экстракции протеинов из семян томата [23] были получены коэффициенты диффузии от $1,13 \cdot 10^{-11}$ до $3,02 \cdot 10^{-11}$ м²/с. В работе [22] коэффициенты диффузии дитерпеновых лактонов из листьев и стеблей андрографиса метельчатого лежали в диапазоне от $8,43 \cdot 10^{-14}$ до $52,1 \cdot 10^{-14}$ м²/с. В работе [24] для процесса экстракции протопина из дымянки лекарственной варьирование коэффициентов диффузии составило от $1,7 \cdot 10^{-11}$ до $4,1 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

В случае водно-глицериновых и этанольных смесей коэффициенты диффузии при экстракции фенольных соединений составляют $1,52$ – $1,78 \cdot 10^{-11}$ м²/с для зверобоя трехграннолистного [25] и $0,33$ – $0,46 \cdot 10^{-11}$ м²/с для кожуры клубней растений картофеля [26].

Выводы

В работе подробно обсуждены результаты изучения кинетики экстракции веществ, обладающих антиоксидантной активностью, из листьев брусники обыкновенной в среде легкоплавких водородно-

связанных комплексов состава бетаин + молочная кислота + вода в молярном соотношении 1:1:3, хлорид холина + молочная кислота + вода в молярном соотношении 1:10:3 и хлорид холина + малоновая кислота + вода в молярном соотношении 1:1:10. С использованием уравнений псевдореакции второго порядка найдены равновесные выходы суммы веществ с антиоксидантной активностью и константы скорости экстракции. С применением уравнений второго закона Фика проведена оценка коэффициентов диффузии. Показано, что в среде с комплексом хлорида холина, молочной кислоты и воды наблюдаются сложные процессы экстракции и постепенного снижения антиоксидантной активности экстрактов.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего развития технологий экстракции биологически активных веществ из растительного сырья Арктической зоны России с использованием экологически чистых растворителей.

Список источников

1. Kowalska K. Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) fruit as a source of bioactive compounds with health-promoting effects — a review // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22, No. 10.
2. Composition, sun protective and antimicrobial activity of lipophilic bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) extract fractions / L. Klavins [et al.] // *Lwt. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 138, December. P. 110784.
3. Vilkickyte G., Raudone L. Optimization, Validation and Application of HPLC-PDA Methods for Quantification of Triterpenoids in *Vaccinium vitis-idaea* L. // *Molecules*. 2021. Vol. 26, No. 6. P. 1645.
4. Exploring *Vaccinium vitis-idaea* L. as a potential source of therapeutic agents: antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of extracts and fractions / G. Vilkickyte [et al.] // *J. Ethnopharmacol.* 2022. Vol. 292, January. P. 115207.
5. Bioactive Phenolic Compounds from Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.): Extraction, Chemical Characterization, Fractionation and Cellular Antioxidant Activity / T. Kostka [et al.] // *Antioxidants*. 2022. Vol. 11, No. 3. P. 467.
6. Proanthocyanidins from *Vaccinium vitis-idaea* L. Leaves: Perspectives in Wound Healing and Designing for Topical Delivery / G. Vilkickyte [et al.] // *Plants*. 2022. Vol. 11, No. 19. P. 2615.
7. Fractionation and Characterization of Triterpenoids from *Vaccinium vitis-idaea* L. Cuticular Waxes and Their Potential as Anticancer Agents / G. Vilkickyte [et al.] // *Antioxidants*. 2023. Vol. 12, No. 2. P. 465.
8. *Vaccinium vitis-idaea* L.: Chemical contents, pharmacological activities / A. A. Shamilov [et al.] // *Pharm. Sci.* 2020. Vol. 26, No. 4. P. 344–362.
9. Vilkickyte G., Raudone L., Petrikaite V. Phenolic fractions from *vaccinium vitis-idaea* L. And their antioxidant and anticancer activities assessment // *Antioxidants*. 2020. Vol. 9, No. 12. P. 1–20.
10. Ferreira C., Sarragça M. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest // *Pharmaceuticals*. 2024. Vol. 17, No. 1. P. 124.
11. Current Progress in Natural Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Active Components from Plants / J. Zuo [et al.] // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2023. Vol. 53, No. 1. P. 177–198.
12. Wawoczny A., Gillner D. The Most Potent Natural Pharmaceuticals, Cosmetics, and Food Ingredients Isolated from Plants with Deep Eutectic Solvents // *J. Agric. Food Chem.* 2023. Vol. 71, No. 29. P. 10877–10900.
13. Deep Eutectic Solvents for Biotechnology Applications / O. V. Morozova [et al.] // *Biochem.* 2023. Vol. 88. P. 150–175.
14. Dzhevahyan M. A., Prozhogina Y. E. Deep Eutectic Solvents: History, Properties, and Prospects // *Pharm. Chem. J.* 2023. Vol. 57, No. 2. P. 296–299.
15. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? / Y. H. Choi [et al.] // *Plant Physiol. / American Society of Plant Biologists*. 2011. Vol. 156, No. 4. P. 1701–1705.
16. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology / Y. Dai [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2013. Vol. 766. P. 61–68.
17. Ali Redha A. Review on Extraction of Phenolic Compounds from Natural Sources Using Green Deep Eutectic Solvents // *J. Agric. Food Chem.* 2021. Vol. 69, No. 3. P. 878–912.
18. Low-Melting Mixtures Based on Lactic Acid with Choline Chloride or Betaine as Green Media for Extraction of Bioactive Compounds from *Vaccinium vitis-idaea* L. Leaves / A. Aniskevich [et al.] // *Processes*. 2025. Vol. 13, No. 6. P. 1774.
19. Prieto P., Pineda M., Aguilar M. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E // *Anal. Biochem.* 1999. Vol. 269, No. 2. P. 337–341.
20. Паукшта О. И., Цветов Н. С., Петрова В. И. Разработка метода определения антиоксидантной активности экстрактов на основе глубоких эвтектических растворителей // *Труды Труды Кольского научного центра РАН*. 2020. Т. 3, № 4. С. 142–145.

21. Chan C. H., Yusoff R., Ngho G. C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction // *Chem. Eng. Res. Des.* 2014. Vol. 92, No. 6. P. 1169–1186.
22. Solid-liquid extraction of andrographolide from plants — Experimental study, kinetic reaction and model / R. Wongkittipong [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* 2004. Vol. 40, No. 2. P. 147–154.
23. Seikova I., Simeonov E., Ivanova E. Protein leaching from tomato seed-Experimental kinetics and prediction of effective diffusivity // *J. Food Eng.* 2004. Vol. 61, No. 2. P. 165–171.
24. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. / L. Rakotondramasy-Rabesiaka [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 76, No. 2. P. 126–131.
25. Optimisation of organic solvent-free polyphenol extraction from *Hypericum triquetrifolium* Turra using Box-Behnken experimental design and kinetics / B. Karakashov // *Int. J. Ind. Chem.* 2015. Vol. 6, No. 2. P. 85–92.
26. Enhanced extraction of antioxidant polyphenols from *Moringa oleifera* Lam. leaves using a biomolecule-based low-transition temperature mixture / I. Karageorgou [et al.] // *Eur. Food Res. Technol.* 2017. Vol. 1, No. 1. P. 1–10.

References

1. Kowalska K. Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) fruit as a source of bioactive compounds with health-promoting effects — a review. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, Vol. 22, No. 10.
2. Klavins L., Mezulis M., Nikolajeva V., Klavins M. Composition, sun protective and antimicrobial activity of lipophilic bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.) extract fractions. *Lwt*, 2021, Vol. 138, December, pp. 110784.
3. Vilkickyte G., Raudone L. Optimization, Validation and Application of HPLC-PDA Methods for Quantification of Triterpenoids in *Vaccinium vitis-idaea* L. *Molecules*, 2021, Vol. 26, No. 6, pp. 1645.
4. Vilkickyte G., Petrikaite V., Pukalskas A., Sipailiene A., Raudone L. Exploring *Vaccinium vitis-idaea* L. as a potential source of therapeutic agents: antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of extracts and fractions. *J. Ethnopharmacol.*, 2022, Vol. 292, January, pp. 115207.
5. Kostka T., Ostberg-Potthoff J. J., Stärke J., Guigas C., Matsugo S., Mirčeski V., Stojanov L., Veličkovska S. K., Winterhalter P., Esatbeyoglu T. Bioactive Phenolic Compounds from Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.): Extraction, Chemical Characterization, Fractionation and Cellular Antioxidant Activity. *Antioxidants*, 2022, Vol. 11, No. 3, pp. 467.
6. Vilkickyte G., Zilius M., Petrikaite V., Raudone L. Proanthocyanidins from *Vaccinium vitis-idaea* L. Leaves: Perspectives in Wound Healing and Designing for Topical Delivery. *Plants*, 2022, Vol. 11, No. 19, pp. 2615.
7. Vilkickyte G., Petrikaite V., Marksa M., Ivanauskas L., Jakstas V., Raudone L. Fractionation and Characterization of Triterpenoids from *Vaccinium vitis-idaea* L. Cuticular Waxes and Their Potential as Anticancer Agents. *Antioxidants*, 2023, Vol. 12, No. 2, pp. 465.
8. Shamilov A. A., Bubenchikova V. N., Chernikov M. V., Pozdnyakov D. I., Garsiya E. R. *Vaccinium vitis-idaea* L.: Chemical contents, pharmacological activities. *Pharm. Sci.*, 2020, Vol. 26, No. 4, pp. 344–362.
9. Vilkickyte G., Raudone L., Petrikaite V. Phenolic fractions from *vaccinium vitis-idaea* L. And their antioxidant and anticancer activities assessment. *Antioxidants*, 2020, Vol. 9, No. 12, pp. 1–20.
10. Ferreira C., Sarraguça M. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest. *Pharmaceuticals*, 2024, Vol. 17, No. 1, pp. 124.
11. Zuo J., Geng S., Kong Y., Ma P., Fan Z., Zhang Y., Dong A. Current Progress in Natural Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Active Components from Plants. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2023, Vol. 53, No. 1, pp. 177–198.
12. Wawoczny A., Gillner D. The Most Potent Natural Pharmaceuticals, Cosmetics, and Food Ingredients Isolated from Plants with Deep Eutectic Solvents. *J. Agric. Food Chem.*, 2023, Vol. 71, No. 29, pp. 10877–10900.
13. Morozova O. V., Vasil'eva I. S., Shumakovich G. P., Zaitseva E. A., Yaropolov A. I. Deep Eutectic Solvents for Biotechnology Applications. *Biochem.*, 2023, Vol. 88, pp. 150–175.
14. Dzhavakhyan M. A., Prozhogina Y. E. Deep Eutectic Solvents: History, Properties, and Prospects. *Pharm. Chem. J.*, 2023, Vol. 57, No. 2, pp. 296–299.
15. Choi Y. H., van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I. W. C. E., Witkamp G. J., Verpoorte R. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? *Plant Physiol.*, 2011, Vol. 156, No. 4, pp. 1701–1705.
16. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G. J., Verpoorte R., Choi Y. H., Spronsen J. Van, Witkamp G. J. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta*, 2013, Vol. 766, pp. 61–68.
17. Ali Redha A. Review on Extraction of Phenolic Compounds from Natural Sources Using Green Deep Eutectic Solvents. *J. Agric. Food Chem.*, 2021, Vol. 69, No. 3, pp. 878–912.
18. Aniskevich A., Koigerova A., Samarov A., Matusevich O., Tsvetov N. Low-Melting Mixtures Based on Lactic Acid with Choline Chloride or Betaine as Green Media for Extraction of Bioactive Compounds from *Vaccinium vitis-idaea* L. Leaves. *Processes*, 2025, Vol. 13, No. 6, pp. 1774.

19. Prieto P., Pineda M., Aguilar M. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. *Anal. Biochem.*, 1999, Vol. 269, No. 2, pp. 337–341.
20. Paukshta O. I., Czvetov N. S., Petrova V. I. Razrabotka metoda opredeleniya antioksidantnoj aktivnosti e`kstraktov na osnove glubokix e`vtekticheskix rastvoritelej [Development of a method for determining the antioxidant activity of extracts based on deep eutectic solvents]. *Trudy` Kol`skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the RAS], 2020, Vol. 3, No. 4, pp. 142–145. (In Russ.).
21. Chan C. H., Yusoff R., Ngoh G. C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, Vol. 92, No. 6, pp. 1169–1186.
22. Wongkittipong R., Prat L., Damronglerd S., Gourdon C. Solid-liquid extraction of andrographolide from plants — Experimental study, kinetic reaction and model. *Sep. Purif. Technol.*, 2004, Vol. 40, No. 2, pp. 147–154.
23. Seikova I., Simeonov E., Ivanova E. Protein leaching from tomato seed-Experimental kinetics and prediction of effective diffusivity. *J. Food Eng.*, 2004, Vol. 61, No. 2, pp. 165–171.
24. Rakotondramasy-Rabesiaka L., Havet J. L., Porte C., Fauduet H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, Vol. 76, No. 2, pp. 126–131.
25. Karakashov B., Grigorakis S., Loupassaki S., Mourtzinis I., Makris D. P. Optimisation of organic solvent-free polyphenol extraction from *Hypericum triquetrifolium* Turra using Box–Behnken experimental design and kinetics. *Int. J. Ind. Chem.*, 2015, Vol. 6, No. 2, pp. 85–92.
26. Karageorgou I., Grigorakis S., Lalas S., Makris D. P. Enhanced extraction of antioxidant polyphenols from *Moringa oleifera* Lam. leaves using a biomolecule-based low-transition temperature mixture. *Eur. Food Res. Technol.*, 2017, Vol. 1, No. 1, pp. 1–10.

Сведения об авторах

А. А. Койгерова — научный сотрудник лаборатории медицинских и биологических технологий;

Н. С. Цветов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией медицинских и биологических технологий.

Information about the authors

A. A. Koigerova — Researcher of laboratory of medical and biological technologies;

N. S. Tsvetov — PhD (Chemistry), head of laboratory of medical and biological technologies.

Статья поступила в редакцию 30.04.2026; одобрена после рецензирования 05.06.2026; принята к публикации 05.06.2026.
The article was submitted 30.04.2026; approved after reviewing 05.06.2026; accepted for publication 05.06.2026.

Научная статья
УДК 621.039.07
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.008

РАСТВОРЕНИЕ НИТРИДА ПЛУТОНИЯ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ НИТРИДНОГО ТОПЛИВА, ОБОГАЩЕННОГО АЗОТОМ-15

Л. В. Арсеенков^{1✉}, А. А. Семенов², А. В. Лизунов³, В. Р. Тарасов⁴, О. А. Кучеров⁵,
Н. С. Пителин⁶, А. М. Сафиулина⁷, И. Г. Тананаев⁸

^{1–7}АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

⁷Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

⁷Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

⁸Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, Россия

¹leonarseenkov@ya.ru✉

²AASemenov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2028-722X>

³AVLizunov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4299-6681>

⁴vrтарасов@bochvar.ru

⁵osakuchеров@bochvar.ru

⁶nspitelin@bochvar.ru

⁷AMSafiulina@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3107-6086>

⁸i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Представлена информация о практическом лабораторном опыте растворения в азотной кислоте соединений плутония, включая нитрид плутония. Показано, что при растворении порошка нитрида плутония, полученного гидридным методом, в растворах содержащей фторид-анион азотной кислоты в большинстве случаев скорость газовой выделению не превышает 3 л/мин на 1 кг нитрида. Процесс растворения протекает спокойно, без вспенивания раствора. Скорость и полнота растворения нитрида плутония возрастает при увеличении в растворе концентрации азотной кислоты и фторид-аниона, тогда как катионы алюминия влияют на сам процесс отрицательно. Основным газообразным продуктом реакции при растворении порошка нитрида плутония, полученного гидридным методом, является диазот N₂ (до 95 %). Показано, что при растворении в азотной кислоте нитрида плутония, высокообогащенного по азоту-15, следует ожидать его изотопного разбавления до концентрации ~ 55,6 %.

Ключевые слова:

нитрид плутония, диоксид плутония, растворение в азотной кислоте, смешанное нитридное уран-плутониевое топливо, изотопы азота, азот-15, изотопное разбавление

Для цитирования:

Растворение нитрида плутония в азотной кислоте применительно к переработке нитридного топлива, обогащенного азотом-15 / Л. В. Арсеенков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 86–98. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.008

Original article

DISSOLUTION OF PLUTONIUM NITRIDE IN NITRIC ACID AS APPLIED TO THE REPROCESSING OF NITRIDE FUEL ENRICHED WITH NITROGEN-15

L. V. Arseenkov^{1✉}, A. A. Semenov², A. V. Lizunov³, V. R. Tarasov⁴, O. A. Kuchеров⁵,
N. S. Pitelin⁶, A. M. Safiulina⁷, I. G. Tananaev⁸

^{1–7}Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia

⁷Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia

⁸Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences" (ICT KSC RAS), Apatity, Russia

¹leonarseenkov@ya.ru✉

²AASemenov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0000-2028-722X>

³AVLizunov@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4299-6681>

⁴vrтарасов@bochvar.ru

⁵osakuchеров@bochvar.ru

⁶nspitelin@bochvar.ru

⁷AMSafiulina@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3107-6086>

⁸i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

Information is provided on practical laboratory experience in the dissolution of plutonium compounds in nitric acid, including plutonium nitride. It is shown that when the powder of plutonium nitride obtained by the hydride method is dissolved in solutions of nitric acid containing the fluoride anion, in most cases the rate of gas release does not exceed 3 liters per minute per 1 kg of nitride. The dissolution process proceeds smoothly, without foaming the solution. The rate of dissolution and completeness of dissolution of plutonium nitride increase with increasing concentrations of nitric acid and fluoride anion in the solution, whereas aluminum cations negatively affect the dissolution process. The main gaseous product of the reaction upon dissolution of plutonium nitride powder obtained by the hydride method is diazote N_2 (up to 95 %). It is shown that when plutonium nitride, highly enriched in nitrogen-15, is dissolved in nitric acid, its isotopic dilution to a concentration of ~55.6 % should be expected.

Keywords:

plutonium nitride, plutonium dioxide, dissolution in nitric acid, mixed uranium-plutonium nitride fuel, nitrogen isotopes, nitrogen-15, isotopic dilution

For citation:

Dissolution of plutonium nitride in nitric acid as applied to the reprocessing of nitride fuel enriched with nitrogen-15 / L. V. Arseenkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 86–98. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.008

Введение

Смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо в настоящее время считается наиболее перспективным топливом атомных реакторов на быстрых нейтронах [1, 2]. Нитриды урана и плутония, составляющие основу СНУП-топлива, отличаются высокой плотностью, позволяя формировать компактные активные зоны с высокими нейтронными потоками, они также обладают высокой теплопроводностью, что препятствует накоплению тепла в центре таблеток и обеспечивает тем самым безопасность эксплуатации реакторов перспективных АЭС даже на высокой мощности. Высокая электропроводность СНУП-топлива позволяет формировать таблетки из порошков $(U,Pu)N$ методом электроискрового спекания, что недоступно при работе с оксидным ядерным топливом, имеющим низкую величину электропроводности. Масштабное введение в эксплуатацию реакторов на быстрых нейтронах, использующих СНУП-топливо, рассматривается в качестве основного варианта замыкания ядерного топливного цикла, при котором будут решены вопросы вовлечения в энергетический процесс урана-238 и накопленного плутония, что обеспечит атомную энергетику топливом на многие сотни лет и позволит существенно сократить объемы захораниваемого отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

При замыкании ядерного топливного цикла, использующего реакторы на быстрых нейтронах, должна обеспечиваться переработка ОЯТ с выгоранием тяжелых атомов более 6 %, имеющего минимальную выдержку после облучения (до 1 года) [2]. В рамках отечественного проекта «Прорыв» разрабатывается комбинированная технология переработки нитридного ОЯТ с малым временем выдержки, включающая как пиро-, так и гидрометаллургические процессы [2–8]. Пирохимические стадии при этом решают проблему устранения основной части тепловыделяющих компонентов из ОЯТ, несовместимых с водными растворами, а гидрометаллургия отвечает за доочистку делящихся материалов перед их возвращением в топливный цикл.

В последние десятилетия активно рассматривается возможность замены в СНУП-топливе азота с природным изотопным составом на высокообогащенный азот-15 с содержанием ^{15}N 90 % и выше [9–21]. Если в СНУП-топливе реакторов на быстрых нейтронах использовать азот, обогащенный по ^{15}N , это позволит при первичной загрузке экономить от 13 до 27 % СНУП-топлива [9] и значительно сократить паразитную наработку высокотоксичных углерода-14 и трития. Однако высокая стоимость азота-15, сопоставимая со стоимостью драгметаллов [10], требует заново пересмотреть технологию синтеза смешанного нитрида урана-плутония и фабрикацию СНУП-топлива [11], а также переработки нитридного изотопно-модифицированного ОЯТ, подбирая условия и режимы технологических процессов таким образом, чтобы обеспечить повторное использование этого изотопа, избежав при этом его потерь и изотопного разбавления.

При гидрометаллургической переработке ОЯТ на основе смешанного нитрида урана-плутония, как и при переработке оксидного топлива, предусмотрено его растворение в азотной кислоте. Вопросу

растворения индивидуальных и смешанных нитридов и оксидов урана и плутония, включая продукты их волоксидации, посвящены работы [22–41]. На процесс растворения нитридного ОЯТ в азотной кислоте существенное влияние оказывают степень выгорания топлива и доля плутония в смешанном нитриде [23–25].

Несмотря на то, что процесс растворения нитридов урана и плутония достаточно хорошо изучен, использование СНУП-топлива, модифицированного высокообогащенным азотом-15, потребует проведения большого объема дополнительных экспериментов по растворению нитридов плутония и урана в различных условиях. В этой ситуации представляется актуальной информация о нашем практическом лабораторном опыте по растворению соединений плутония в азотной кислоте.

При растворении ядерного топлива в водных растворах азотной кислоты важно иметь четкое представление о составе и скорости выделения газов. Если известны эти параметры, можно предотвратить образование взрывоопасных газовых смесей, таких как «Н₂ — воздух», «Н₂ — оксиды азота» или «NH₃ — воздух», и оценить нагрузку на систему газоочистки, не допуская попадания в нее высокоактивного раствора. С целью получения указанной информации по растворению в азотной кислоте порошка нитрида плутония нами было поставлено несколько экспериментов по растворению порошков PuN, приготовленных гидрированием металлического плутония с последующим азотированием полученного гидрида, в которых была проведена оценка скорости выделения газов.

Представляло интерес также оценить изотопное разбавление азота-15 при растворении в азотной кислоте с природным изотопным составом нитрида плутония, модифицированного высокообогащенным азотом-15.

Методика растворения соединений плутония

При разработке и модернизации лабораторного оборудования для растворения соединений плутония и при его подготовке к экспериментальной работе самой главной задачей являлось обеспечение безопасности, и в первую очередь исключение радиоактивного загрязнения рабочих помещений за счет распыления и аэрозольного уноса тонкодисперсных порошков соединений плутония. Пирофорность порошкообразного нитрида плутония требовала при работе с ним предотвращения возможного его окисления, а также его возможного возгорания при пересыпании в окисляющей среде для сохранения его в первоначальном состоянии до начала растворения. Кроме того, необходимо было исключить потери тонкодисперсных порошков соединений плутония при транспортировке, перегрузке и проведении экспериментальных манипуляций и тем самым обеспечить достаточную достоверность получаемых экспериментальных результатов. При разработке необходимых для этого мероприятий и методик в качестве дополнительного технического ограничения приходилось учитывать, что синтез нитрида плутония и эксперименты по его растворению проводили не в единой цепочке герметичных боксов с инертной газовой средой, а в различных помещениях одного здания, причем боксы, в которых проводили эксперименты по растворению, в полной мере не были приспособлены для создания и сохранения в них устойчивой инертной, например аргоновой, атмосферы.

Для выполнения указанных выше мер безопасности в рамках настоящей работы был разработан следующий ряд последовательных операций и специальных приемов по растворению соединений плутония. Массу образцов соединений плутония, направляемых на каждый эксперимент по растворению, ограничивали величиной в 1–2 г. Порции порошка соединений плутония после взвешивания помещали в стеклянную ампулу, которая герметизировалась в боксе с аргоновой атмосферой. Каждую из заполненных ампул, имеющих радиоактивное загрязнение, помещали в чистый полиэтиленовый чехол, после чего несколько чехлов с загруженными ампулами упаковывали в общий чистый полиэтиленовый пакет, который, в свою очередь, загружали в контейнер для транспортировки его в нужное рабочее помещение.

Растворение соединений плутония в дальнейшем проводили в той же самой ампуле, что позволило избежать их потерь за счет исключения операций перегрузки тонкодисперсного и пирофорного порошка и сохранения его в атмосфере аргона до самого момента введения в контакт с водным раствором азотной кислоты. На каждый эксперимент по растворению соединений плутония

было изготовлено по одной такой ампуле с пришлифованной пробкой, сверх того ампулы с заменяющими пробку обратными холодильниками были подготовлены для экспериментов при температурах выше 80 °С.

Поступивший на исследования пакет с партией ампул из контейнера через форкамеру бокса перегружали в герметичный рабочий бокс, работающий под разряжением. Ампулу с соединениями плутония при этом для очередного опыта извлекали сначала из пакета, затем из чехла, после чего устанавливали ее в термостатируемую водяную баню. Внутренний объем ампулы во всех случаях составлял 150 мл с тем расчетом, чтобы при заливке 20–50 мл раствора кислоты оставшийся свободный объем был достаточно большим для предотвращения выброса раствора плутония даже при его сильном вспенивании. После залива кислоты верхнюю часть ампулы через предварительно продутую аргоном гибкую полимерную трубку соединяли со сборником газа (рис. 1), фиксировали время начала эксперимента по растворению соединений плутония и при необходимости включали нагревание. Для отбора газовой фазы использовали шприц, которым прокалывали гибкую трубку в процессе эксперимента.

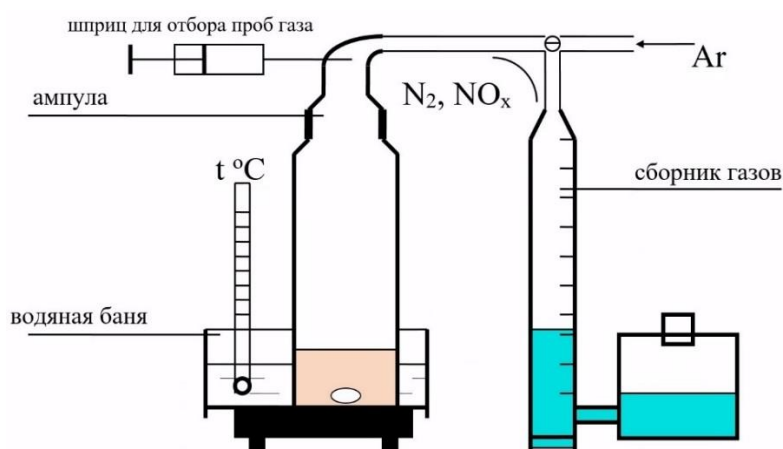


Рис. 1. Схема аппарата для растворения и сбора газов
Fig. 1. Diagram of the dissolution apparatus and the gas collector

На основании предварительных экспериментов объем сборника был выбран таким, чтобы вместить все выделяющиеся в реакции растворения газообразные продукты с учетом теплового расширения газа при нагревании раствора. Использование сборника газов, заполненного насыщенным раствором хлорида натрия (рис. 1), позволило определять общий объем выделяющихся газообразных продуктов реакции, а также изменение во времени скорости выделения газа, по которой определяли скорость растворения (в том числе и максимальную за время растворения). С использованием этого устройства особенно удобно было фиксировать окончание реакции растворения PuN после потемнения или помутнения раствора, когда газовыделение другим способом обнаружить было невозможно. В аварийном случае при слишком высокой скорости газовыделения сборник газов служил в качестве емкости для приема выброшенной из аппарата пены раствора и тем самым обеспечивал безопасность лабораторного эксперимента по растворению соединений плутония.

Методика выделения нерастворенного остатка

Для отделения плутониевого раствора от нерастворенного остатка нами был спроектирован, изготовлен и проверен в работе вакуумный фильтр с легко и полностью извлекаемым держателем фильтрующего материала (рис. 2) и самого нерастворенного остатка. В качестве фильтрующих материалов при работе с азотнокислыми растворами плутония использовали плотную фильтровальную бумагу марки «синяя лента» с порами диаметром около 5 мкм, иногда размещая поверх нее ядерную мембрану — перфорированную на циклотроне полиэтиленовую пленку с диаметром отверстий около

1 мкм. Чтобы избежать радиоактивного загрязнения вакуумного насоса, разряжение в аппарате для фильтрования (рис. 2) осуществляли с помощью водоструйного насоса, направляя отработанную воду в специальную техническую канализацию.

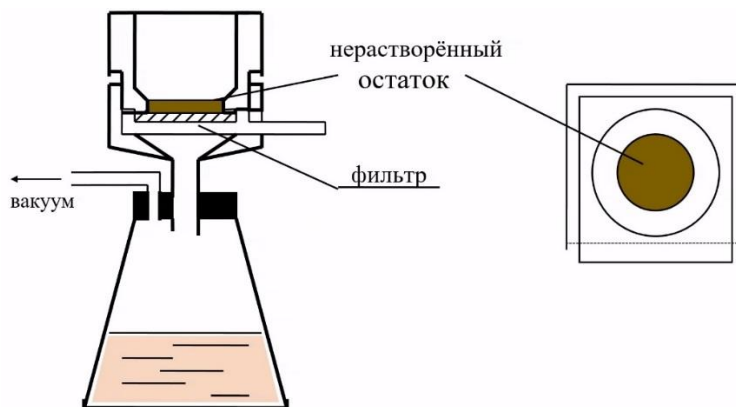


Рис. 2. Лабораторный аппарат для фильтрования азотнокислых растворов плутония
Fig. 2. Laboratory apparatus for filtering nitric acid solutions of plutonium

После осветления всего объема полученного раствора плутония твердый остаток промывали подкисленным водным раствором, без его сушки (чтобы избежать распыления) накрывали сверху фильтровальной бумагой, извлекали вместе с держателем из аппарата для фильтрования, снимали с него и, сохраняя остаток между двумя слоями фильтрующего материала, переносили сначала в один, а затем во второй полиэтиленовый конверт (см. рис. 2, справа).

Концентрацию плутония в азотнокислом растворе и его содержание в твердом остатке определяли радиометрически. Для этого пробу раствора и твердый остаток в конвертах помещали в одинаковые стеклянные пробирки, которые в чистых полиэтиленовых чехлах передавали на анализ в радиометрическую лабораторию. Измерения выполняли методом гамма-спектроскопии на приборе S-100 фирмы Canberra в диапазоне энергии гамма-квантов 95–105 кэВ с применением планарного детектора из высокочистого германия с погрешностью 5–10 %. Анализ состава газовой фазы выполняли на Хроматографе 3700 с детектором по теплопроводности и колонками длиной по 3 м с цеолитом марки СаА (для H_2 , O_2 , CH_4 , N_2 , NO) и с полисорбом П-1 (для CO_2 и N_2O) на фоне гелия. Для оценки полноты растворения нитрида плутония радиометрическим методом определяли содержание плутония в нерастворившемся остатке, собранном на фильтре.

Предварительная экспериментальная проверка

Для испытания надежности техники экспериментов нами было предварительно проведено растворение порошкообразных образцов гидратированного оксида плутония по представленным выше методикам. Для интенсификации процесса растворения PuO_2 в раствор азотной кислоты добавляли фторид натрия. Азотная кислота была взята по отношению к плутонию в таком избытке, чтобы можно было пренебречь изменением ее концентрации в процессе растворения.

При растворении навески 1,984 г гидратированного оксида плутония в растворе азотной кислоты 10 моль/л, содержащем 0,2 моль/л фторида натрия, при температуре 85–90 °С за 3 ч растворилось 98–99 % плутония.

При растворении навески 1,088 г гидратированного PuO_2 в растворе азотной кислоты 12 моль/л, содержащем 0,15 моль/л фторида натрия, при температуре 85–90 °С менее чем за 2 ч перешло в раствор также 98–99 % плутония.

При растворении навески 1,059 г гидратированного PuO_2 в 8 моль/л растворе азотной кислоты с 0,2 моль/л фторида натрия и 0,1 моль/л нитрата алюминия за те же 3 часа при температуре 85–90 °С

в раствор перешло лишь около 50 % плутония. По всей видимости, причиной неэффективного растворения в этом случае явилась низкая концентрация азотной кислоты в растворе либо наличие алюминия, связывающего фторид-анионы, способствующие растворению четырехвалентного плутония.

Закономерности растворения оксида в целом соответствовали режимам, описанным в доступной литературе, но за счет высокой дисперсности порошка растворение в лабораторном аппарате протекало намного быстрее, чем при растворении таблеток.

Для оценки точности измерений и достоверности получаемых результатов нами проведен анализ материального баланса по плутонию в исходной и конечных формах. При этом сумму количеств плутония в растворе и в твердом остатке, полученных радиометрически, сравнивали с результатом прямого взвешивания отобранной для данного опыта пробой диоксида плутония. Средняя абсолютная относительная погрешность составила 7,3 %, что согласуется с погрешностью радиометрического определения, принятой как 5–10 %. При исключении из статистического анализа чрезмерно высоких отклонений, причина которых может заключаться в погрешностях при проведении технических операций, абсолютную относительную погрешность в проведенных экспериментах можно снизить до 3,4 %. В то же время в предыдущих экспериментах по менее совершенной методике в большинстве случаев (до 70 %) наблюдалось отклонение от материального баланса, имеющее систематический отрицательный характер. Причиной этого, скорее всего, являлось то, что для радиометрических измерений не отбирали пробы раствора от промывки твердого остатка.

Получение исходного порошка нитрида плутония

Нитрид плутония, использованный в экспериментах, получали из металла гидридным методом в многокамерной установке со встроенным лабораторным оборудованием. В камерах при его синтезе постоянно поддерживали атмосферу сухого аргона. Исходные слитки плутония с содержанием до 2 % Ga помещали в аппарат синтеза, в котором последовательно проводили операции:

- гидрирования плутония очищенным от воды и кислорода водородом при температуре 25–200 °С и давлении 1,0–1,5 ати;
- азотирования гидроксида химически чистым азотом при температуре 350–500 °С и давлении 0,1–0,2 ати.

В результате синтеза получали порошок нитрида плутония PuN с размером частиц от 200 мкм до 3 мм. Средний диаметр частиц полученного порошка PuN составлял 500 мкм, поэтому, как правило, он не требовал дополнительного измельчения перед растворением. При необходимости порошок доизмельчали в шаровой мельнице до размера частиц 20–40 мкм и использовали в предварительных опытах с азотной кислотой без фтора. Характерный параметр его кристаллической решетки составлял 4,9040–4,9050 Å, содержание азота, кислорода и углерода, определенное в данном материале нейтронно-активационным методом, — 5,35–5,45, 0,15–0,20 и менее 0,001 % мас. соответственно.

Растворение порошка нитрида плутония

В каждом из выполненных экспериментов PuN в количестве, близком к 1 или 2 г, растворяли в 20 мл раствора, достигая конечной концентрации плутония, соответственно близкой 0,2 или 0,4 моль/л. Скоростью растворения управляли, вводя в раствор азотной кислоты фторид-анион и ионы алюминия. Ионы фтора вводили в раствор в виде NaF (пока позволяла его растворимость) или в виде раствора HF, алюминий вводили в виде его нитрата.

Все эксперименты проводили в описанной выше аппаратуре (см. рис. 1). Заполненную аргоном и герметизированную ампулу в виде стеклянного цилиндра объемом приблизительно 200 см³ с образцом PuN устанавливали в термостатируемую баню с глицерином чаще при комнатной или другой заранее установленной температуре. Из надетой на шлифованную пробку хлорвиниловой трубки удаляли резиновую пробку и сверху через нее быстро заливали заранее приготовленный и поданный в перчаточный бокс раствор нужного объема и состава. Трубку соединяли со сборником газа емкостью около 250 см³, после чего начинали нагрев системы до заданной температуры, главным образом до 80 °С, которую далее поддерживали постоянной. По ходу опыта фиксировали время, прошедшее от подачи раствора,

температуру и объем собранного газа. В отдельном эксперименте без PuN было измерено увеличение объема газа за счет его расширения при нагревании, что учитывали при расчете скорости выделения газов во время растворения. При прекращении увеличения объема выделяющихся газов фиксировали время эффективного растворения ($t_{\text{эфф}}$), а раствор выдерживали при данной температуре еще 1–2 ч. Суммарное время фиксировали как общее ($t_{\text{общ}}$) и нагревание прекращали. При получении растворов с концентрацией плутония 0,4 моль/л по достижении времени $t_{\text{эфф}}$ пришлифованную пробку ампулы заменяли на обратный холодильник-дефлегматор, а после достижения температуры кипения раствор выдерживался еще 1 ч.

Твердый остаток отделяли от раствора при фильтровании на установке (рис. 2) и после промывки вместе с бумажным фильтром направляли на радиометрические измерения.

PuN растворяли с постепенным нагревом в растворах $\text{HNO}_3\text{-HF-Al}(\text{NO}_3)_3$. Для растворения использовали растворы с концентрациями азотной кислоты от 5 до 12 моль/л и при молярных отношениях $\text{F:Pu} = 0,5\text{--}2$ и $\text{Al:F} = 0\text{--}1$. Растворение проводили в ампуле, предварительно заполненной аргоном и напрямую соединенной с тарированным сборником газа. При соотношении $\text{F:Pu} < 1$ нерастворенный остаток имел серо-зеленоватый цвет, что характерно для гидратированного диоксида плутония. Повышение концентрации кислоты способствовало понижению потерь плутония в виде нерастворимого остатка, но еще больше их снижало введение фторид-аниона. Интересно отметить, что если раствор $\text{HNO}_3\text{-HF}$ использовать для дорастворения плутониевого осадка, полученного в отсутствие фторид-аниона, соблюдая соотношение F:Pu , равным 1–2, то доля плутония в остатке оказывается много выше, чем при прямом растворении PuN в таком же растворе. Очевидно, это связано с образованием труднорастворимого PuO_2 при гидролизе нитрида в не содержащем фтора растворе.

Анализ экспериментальных результатов показал, что в технологически корректных условиях с началом процесса при комнатной температуре максимальная за всю операцию растворения скорость выделения газа была невысокой и составляла всего 2–3 л/мин·кг. Она заметно увеличивалась с ростом концентрации азотной кислоты, начальной температуры и отношения F:Pu . При увеличении молярного отношения Al:F скорости растворения и выделения газа понижались. Максимальное значение скорости выделения газа — 25 л/мин·кг было зафиксировано при растворении PuN в 12 моль/л растворе азотной кислоты, когда оно было начато при температуре, близкой к 50 °С. Процесс выделения газа начинается сразу же при контакте раствора кислоты с PuN, еще до начала нагревания. В ходе всего растворения выделение газа идет спокойно, без какого-либо вспенивания раствора, которого можно было ожидать при достаточно быстром растворении тонкоизмельченного материала.

В двух экспериментах, в которых условия растворения PuN были оптимальны (6 моль/л HNO_3 , $\text{Pu:F:Al} = 1:1:0$), с помощью медицинского шприца (см. рис. 1) в защитном полиэтиленовом чехле из системы «ампула-сборник» были отобраны пробы газа объемом до 20 см³ по окончании его эффективного выделения.

Анализ газовой фазы после растворения дал результаты, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

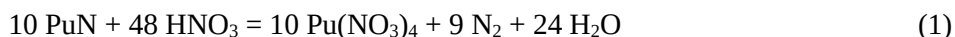
Состав газовой фазы при растворении порошка PuN
Composition of the gas phase upon dissolution of the PuN powder

Компонент газовой фазы	H ₂	N ₂	N ₂ O	NO _x	CO ₂
Содержание, % об.	0,5	95	0,8	<0,1	3,7

По работе Л. М. Ферриса [Ferris], проведенной более полувека назад, растворение моонитрида урана в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л сопровождается выделением около 130 л/кг газа, содержащего N₂, N₂O, NO в соотношении 30, 30 и 40 %, только при использовании 0,5 моль/л кислоты содержание диазота в газовой фазе вырастает до 82 % [41].

Однако наши эксперименты с порошком нитрида плутония, полученным гидридным методом, показали, что растворение проходит с выделением почти исключительно диазота N₂, образуемого как

за счет окисления нитрида, так и путем восстановления азотной кислоты, предположительно, в соответствии с реакцией



С этим согласуется и удельный объем выделившихся газов, составивший около 80–90 см³/г растворенного нитрида. Более точных результатов газового анализа можно достичь, если имеется хроматограф, размещенный в перчаточном боксе, либо с использованием новой, специально для этого спроектированной установки для работы с большим количеством плутония.

Таким образом, нами было установлено, что полученный гидридным способом порошок нитрида плутония при растворении в азотной кислоте быстро (за 1–2 ч) растворяется в растворах HNO₃–HF при молярном отношении F:Pu не менее 1 в технологически корректных условиях: а именно с небольшой (до 3 л/мин·кг) скоростью выделения взрывобезопасного газа, преимущественно диазота N₂.

Очевидно, что при растворении нитрида плутония, обогащенного по изотопу ¹⁵N, в азотной кислоте природного изотопного состава при формировании газовой фазы произойдет его изотопное разбавление. Согласно уравнению (1) на 1 моль плутония из изотопно модифицированной формы нитрида Pu¹⁵N в газовую фазу будет выделяться 0,5 моль диазота ¹⁵N₂, обогащенного азотом-15, а из азотной кислоты по электронному балансу будет образовываться 0,4 моль диазота природного изотопного состава. Таким образом, при азотнокислотной переработке изотопно модифицированного СНУП-топлива будет происходить изотопное разбавление азота до содержания 55,6 % ¹⁵N₂.

В качестве общих закономерностей растворения PuN можно отметить следующее:

- во всех случаях в раствор переходило более 97 % плутония, а твердый остаток по внешнему виду не отличался от исходного материала;
- во всех случаях не наблюдалось сколько-нибудь заметного вспенивания раствора, хотя при высоких скоростях реакции и особенно интенсивном выделении газа все пространство ампулы над раствором заполнялось туманом, образуемым аэрозолями раствора;
- в большинстве случаев активное растворение PuN начиналось уже при комнатной температуре, хотя точно оценить скорость выхода газов в первые 1–2 мин не удавалось из-за совпадения процесса с расширением находившегося в ампуле аргона при ее соединении со сборником газа.

Судя по полученным нами результатам, основное влияние на долю плутония, остающуюся после растворения на фильтре в виде труднорастворимого остатка, оказывает величина молярного соотношения F:Pu, а также последовательность введения фторида в раствор (табл. 2). Введение даже небольших количеств нитрата алюминия повышает содержание плутония в остатке.

Таблица 2

Потери плутония с твердым остатком при растворении порошка PuN
Loss of plutonium with solid residue during dissolution of PuN powder

Концентрация HNO ₃	5,5 моль/л	9,0 моль/л	12 моль/л
Потери плутония с осадком, %			
Если фторид ввести после HNO ₃	13	8	3
Если фторид ввести вместе с HNO ₃	0,4	0,9*	0,23

* В присутствии алюминия.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе представлена информация о практическом лабораторном опыте растворения в азотной кислоте соединений плутония: схема аппарата, методические и практические приемы для работы.

Показано, что при растворении 1–2 г порошка нитрида плутония, полученного гидридным методом со средним размером частиц 500 мкм, в растворах азотной кислоты, содержащей фторид-анион, в большинстве случаев скорость газовой выделения не превышает 3 л/мин на 1 кг PuN. Процесс

выделения газа начинается сразу же при контакте раствора кислоты с нитридом, еще до начала нагревания; растворение протекает спокойно, без вспенивания раствора. Скорость и полнота растворения нитрида плутония возрастают при увеличении в растворе концентрации азотной кислоты и фторид-аниона, тогда как катионы алюминия отрицательно влияют на процесс растворения.

Основным газообразным продуктом реакции при растворении порошка нитрида плутония, полученного гидридным методом, является диазот N_2 (до 95 %).

Показано, что при растворении в азотной кислоте нитрида плутония, высокообогащенного по азоту-15, следует ожидать его изотопного разбавления до концентрации приблизительно 55,6 % ^{15}N .

Список источников

1. Алексеев С. В., Зайцев В. А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2019., 240 с.
2. Концептуальные положения Стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. / Е. О. Адамов [и др.] // Атомная энергия. 2012. Т. 112, № 6. С. 319–331. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9574-x>
3. Сравнение некоторых вариантов технологий замкнутого ядерного топливного цикла / А. Ю. Шадрин [и др.] // Атомная энергия. 2016. Т. 121, № 2. С. 90–97. <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0171-2>
4. РН-процесс — технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 / А. Ю. Шадрин [и др.] // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234–241. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030085>
5. Стратегический взгляд на ядерную энергетику России на современном этапе / П. Н. Алексеев [и др.] // Атомная энергия. 2017. Т. 122, № 3. С. 123–127. <https://doi.org/10.1007/s10512-017-0249-5>
6. Hydrometallurgical Reprocessing of BREST-OD-300 Mixed Uranium-plutonium Nuclear Fuel / A. Yu. Shadrin [et al.] // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 21. P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.021>
7. Развитие технологической структуры переработки облученного ядерного топлива АЭС водно-экстракционными методами, ее анализ и подходы к моделированию / Б. Я. Зильберман [и др.] // Атомная энергия. 2009. Т. 107, № 5. С. 273–285. <https://doi.org/10.1007/s10512-010-9233-z>
8. Решетников Ф. Г. Состояние разработки и производства уран-плутониевого топлива для быстрых реакторов // Атомная энергия. 2001. Т. 91, № 6. С. 453–458. <https://doi.org/10.1023/A:1014811604126>
9. А. В. Баловнев [и др.] Исследование нейтронно-физических характеристик реактора БР-1200 с изотопно-модифицированным СНУП-топливом // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2026. № 1. С. 72–82.
10. Экономическое сопоставление методов разделения изотопов азота в перспективе организации производства смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, изотопно-модифицированного по азоту-15 / В. Р. Тарасов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2026. № 1 (132). С. 44–55.
11. Технологические особенности изготовления изотопно-модифицированного нитридного уран-плутониевого топлива с рециклом изотопа ^{15}N / В. Р. Тарасов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2025. № 5 (131). С. 87–95.
12. Оценка перспектив использования смешанного нитридного топлива, обогащенного ^{15}N , в быстрых реакторах в замкнутом ядерном топливном цикле / В. Р. Тарасов [и др.] // Атомная энергия. 2025. Т. 138, № 4. С. 190–194.
13. Некоторые оценки использования смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, обогащенного ^{15}N , в топливном цикле быстрых реакторов / А. В. Лизунов [и др.] // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 1. С. 3–10.
14. Хорошилов А. В. Крупномасштабное концентрирование ^{15}N с использованием молекулярного азота // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1. С. 106–108.
15. Хорошилов А. В. Новые рабочие системы и новые условия для разделения изотопов методом химобмена // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1. С. 102–105.
16. Зо Йе Наинг. Разделение изотопов методом химобмена с термическим обращением потоков: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 240 с.
17. Перспективы применения изотопа N-15 в технологии высокоплотного смешанного уран-плутониевого топлива реакторов на быстрых нейтронах / А. А. Семенов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2012. № 2 (73). С. 148–159.
18. Kihara Hitoshi. Method for concentrating nitrogen isotope: the patent US2010206711, 2010-08-19.
19. Kihara H., Kambe T., Hayashida Sh. Method for concentrating heavy nitrogen isotope: the patent US2009071814, 2009-03-19.
20. Хорошилов А. В. Оптимальные условия концентрирования ^{15}N азотнокислотным способом разделения изотопов азота при химическом равновесии фаз: дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 240 с.

21. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Кательников С. Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 208 с.
22. Растворение смеси соединений урана и плутония / М. С. Федоров [и др.] // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 3. С. 243–249.
23. Окисление модельного уран-плутониевого нитридного топлива и влияние этого процесса на растворение в азотной кислоте / К. Н. Двоеглазов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4 (87). С. 81–90.
24. Johnson D. R., Stone J. A. Report of Savannah River laboratory DP-1520. 1980. P. 83.
25. Procedia Chemistry / Н. Ikeuchi [et al.]. 2012. Vol. 7. P. 77–83.
26. Выделение оксидов азота в газовую фазу при растворении нитрида урана в азотной кислоте / О. А. Устинов [и др.] // Атомная энергия. 2014. Т. 117. № 6. С. 329–333.
27. Взаимодействие модельного нитридного облучённого ядерного топлива с водой и азотной кислотой / А. Ю. Шадрин [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 4. С. 45–54.
28. Воскресенская Ю. А., Устинов О. А., Якунин С. А. Улавливание рутения из газовой фазы при переработке отработавшего нитридного уран-плутониевого топлива быстрых реакторов // Атомная энергия. 2013. Т. 115, № 3. С. 155–158.
29. Комбинированная переработка оружейного плутония в оксидное топливо высокой чистоты / Л. В. Арсеенков [и др.] // Атомная энергия. 2010. Т. 109, № 5. С. 279–283.
30. Мулиной М.-Э. Способ растворения смеси оксидов урана и плутония и устройство для его осуществления: пат. RU 2 171 506 C2: опубл. 27.07.2001; заявл. 96117527/12 от 05.09.1996; приоритет FR 9510428 от 06.09.1995.
31. Renard Ed. V., Rogozkin B. D., Egorov N. About applicability of purex-technology to fast breeder reactor mixed (U-Pu) monocarbide and mononitride fuels reprocessing // Intern. Conf. on Actinides. (Japan). 2001. P. 8–12.
32. Вольский А. Н., Стрелин Я. М. Металлургия плутония. М.: Наука, 1967. 252 с.
33. Плутоний: справочник / под ред. О. Вика. М.: Атомиздат, 1971. Т. 1. 424 с.
34. Aneheim E., Hedberg M. Dissolution Performance of Plutonium Nitride Based Fuel Material // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 21. P. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.033>
35. Kazanjian A., Stevens J. Dissolution of Plutonium Oxide in Nitric Acid at High Hydrofluoric Acid Concentrations // Report. USA, RFP-3609. 1984.
36. Bokelund H., Glatz J. Head end scheme for reprocessing of advanced nuclear fuels by direct dissolution in nitric acid // Inorg. Chem. Acta. 1984. Vol. 94. P. 131–135.
37. Переработка ядерного горючего / под ред. С. Сталлера, Р. Ричардса. М.: Атомиздат, 1964. 647 с.
38. Копырин А. А., Карелин А. И., Карелин В. А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: учеб. пособие для вузов. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
39. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В. И. Землянухин [и др.]. М.: Энергоатомиздат, 1989. 280 с.
40. Tretford R., Mignanelli M. The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation // J. Nuclear Material. 2003. Vol. 320 (1–2). P. 44–53. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00170-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00170-3)
41. Ferris L. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, No. 10. P. 2661–2670.

References

1. Alekseev S. V., Zajcev V. A. *Nitridnoe toplivo dlya yadernoj e`nergetiki* [Nitride fuel for nuclear energy.]. Moskva, Texnosfera, 2019, 240 p.
2. Adamov E. O., Dzhilavyan A. V., Lopatkin A. V., Molokanov N. A., Muravyev E. V., Orlov V. V., Kalyakin S. G., Rachkov V. I., Troyanov V. M., Avrorin E. N., Ivanov V. B., Aleksakhin R. M. Konceptual`ny`e polozheniya Strategii razvitiya yadernoj e`nergetiki Rossii v perspektive do 2100 g. [Conceptual provisions of the Strategy for the development of nuclear energy in Russia in the future up to 2100 g]. *Atomnaya e`nergiya* [Atomic energy], 2012, Vol. 112, No. 6, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9574-x> (In Russ.).
3. Shadrin A. Yu., Ivanov V. B., Skupov M. V., Troyanov V. M., Zherebcov A. A. Sravnenie nekotory`x variantov tehnologij zamknutogo yadernogo toplivnogo cikla [Comparison of some variants of closed-loop nuclear fuel cycle technologies]. *Atomnaya e`nergiya* [Atomic energy], 2016, Vol. 121, No. 2, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0171-2> (In Russ.).
4. Shadrin A. Yu., Dvoeglazov K. N., Maslennikov A. G., Kashheev V. A., Tret`yakova S. G., Shmilt O. V., Vidanov V. L., Ustinov O. A., Volk V. I., Veselov S. N., Ishunin V. S. RN-process — texnologiya pererabotki smeshannogo uran-

- plutoniyevo go topliva reaktora BREST-OD-300. [The PH process is a technology for processing mixed uranium-plutonium fuel from the BREST-OD-300 reactor]. *Radioximiya* [Radiochemistry], 2016, Vol. 58, No. 3, pp. 234–241. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030085> (In Russ.).
5. Alekseev P. N., Gagarinskij A. Yu., Kuxarkin N. E., Semchenkov Yu. M., Sidorenko V. A., Subbotin S. A., Cibul'skij V. F., Shimkevich A. L., Shtrombax Ya. I. Strategicheskij vzglyad na yadernuyu e`nergetiku Rossii na sovremennom e`tape [A strategic view of Russia's nuclear power industry at the present stage]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2017, Vol. 122, No. 3, pp. 123–127. <https://doi.org/10.1007/s10512-017-0249-5> (In Russ.).
 6. Shadrin A. Yu., Dvoeglazov K. N., Kascheev V. A., Vidanov V. L., Volk V. I., Veselov S. N., Zilberman B. Ya., Ryabkov D. V. Hydrometallurgical Reprocessing of BREST-OD-300 Mixed Uranium-plutonium Nuclear Fuel. *Procedia Chemistry*, 2016, Vol. 21, pp. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.021>
 7. Zil'berman B. Ya., Puzikov E. A., Ryabkov D. V., Makarychev-Mixajlov M. N., Shadrin A. Yu., Fyodorov Yu. S. Razvitie tekhnologicheskoy struktury` pererabotki obluchennogo yadernogo topliva AE`S vodno-ekstrakcionnymi metodami, ee analiz i podxody k modelirovaniyu [Development of the technological structure of nuclear power plant irradiated nuclear fuel reprocessing by water extraction methods, its analysis and modeling approaches]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2009, Vol. 107, No. 5, pp. 273–285. <https://doi.org/10.1007/s10512-010-9233-z> (In Russ.).
 8. Reshetnikov F. G. Sostoyanie razrabotki i proizvodstva uran-plutoniyevo go topliva dlya by`stry`x reaktorov [Status of development and production of uranium-plutonium fuel for fast reactors]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2001, Vol. 91, No. 6, pp. 453–458. <https://doi.org/10.1023/A:1014811604126> (In Russ.).
 9. Balovnev A. V., Zhirnov A. P., Moiseev A. V., Soldatov E. O., Fyodorov I. A., Anikin A. S., Lizunov A. V., Semenov A. A., Tarasov V. R. Issledovanie nejtronno-fizicheskix xarakteristik reaktora BR-1200 s izotopno-modificirovanny`m SNUP-toplivom [Investigation of the neutron-physical characteristics of the BR-1200 reactor with isotopically modified SNOOP fuel]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki, Seriya: Yaderno-reaktornye konstanty* [Issues of Atomic Science and Technology, Series: Nuclear Reactor Constants], 2026, No. 1, pp. 72–82. (In Russ.).
 10. Tarasov V. R., Lizunov A. V., Semenov A. A., Anikin A. S., Belyakov M. I. Ekonomicheskoe sopostavlenie metodov razdeleniya izotopov azota v perspektive organizatsii proizvodstva smeshannogo nitridnogo uran-plutoniyevo go topliva, izotopno-modificirovannogo po azotu-15 [An economic comparison of nitrogen isotope separation methods in the perspective of organizing the production of mixed uranium-plutonium nitride fuel isotopically modified with nitrogen-15]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials. Series: Materials Science and New Materials], 2026, No. 1 (132), pp. 44–55. (In Russ.).
 11. Tarasov V. R., Davy`dov A. V., Skupov M. V., Semenov A. A., Lizunov A. V., Anikin A. S. Tekhnologicheskie osobennosti izgotovleniya izotopno-modificirovannogo nitridnogo uran-plutoniyevo go topliva s reciklom izotopa ^{15}N [Technological features of manufacturing isotopically modified uranium-plutonium nitride fuel with isotope ^{15}N recycling]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials. Series: Materials Science and New Materials], 2025, No. 5 (131), pp. 87–95. (In Russ.).
 12. Tarasov V. R., Lizunov A. V., Semenov A. A., Anikin A. S., Moiseev A. V., Zhirnov A. P., Soldatov E. O., Fedorov I. A. Ocenka perspektiv ispol`zovaniya smeshannogo nitridnogo topliva, obogashhyonnogo ^{15}N , v bystryx reaktorax v zamknutom yadernom toplivnom cikle [Assessment of prospects for using mixed nitride fuel enriched with ^{15}N in fast reactors of a closed nuclear fuel cycle]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2025, Vol. 138, No. 4, pp. 190–194. (In Russ.).
 13. Lizunov A. V., Semenov A. A., Anikin A. S., Moiseev A. V., Zhirnov A. P., Soldatov E. O. Nekotorye ocenki ispol`zovaniya smeshannogo nitridnogo uran-plutoniyevo go topliva, obogashhennogo ^{15}N , v toplivnom cikle bystryx reaktorov [Certain aspects of using ^{15}N -enriched mixed uranium-plutonium nitride fuel in a fast-reactor fuel cycle]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2022, Vol. 132, No. 1, pp. 3–10. (In Russ.).
 14. Xoroshilov A. V. Krupnomasshtabnoe koncentrirovaniye ^{15}N s ispol`zovaniem molekulyarnogo azota [Large-scale concentration of ^{15}N using molecular nitrogen]. *Uspexi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2019, Vol. XXXIII, No. 1, pp. 106–108. (In Russ.).
 15. Xoroshilov A. V. Novye rabochie sistemy i novye usloviya dlya razdeleniya izotopov metodom ximobmena [New operating systems and new conditions for isotope separation by chemical exchange] *Uspexi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2019, Vol. XXXIII, No. 1, pp. 102–105. (In Russ.).
 16. Zo Je N. Razdelenie izotopov metodom ximobmena s termicheskim obrashheniem potokov. Diss. kand. tekhn. nauk [Isotope separation by chemical exchange with thermal flow reversal. PhD (Engineering) diss.]. Moskva, RXTU im. D.I. Mendeleeva, 2014, 240 p.

17. Semenov A. A., Lizunov A. V., Skupov M. V., Anikin A. S., Lesina I. G., Ivanov B. V., Arseenkov L. V. Perspektivy primeneniya izotopa N-15 v technologii vysokoplotnogo smeshannogo uran-plutoniyevoogo topliva reaktorov na bystryx nejtronax [Prospects of using the N-15 isotope in the technology of high-density mixed uranium-plutonium fuel for fast neutron reactors]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials. Series: Materials Science and New Materials], 2012, No. 2 (73), pp. 148–159. (In Russ.).
18. Kihara H. Method for concentrating nitrogen isotope, the patent US2010206711, 2010-08-19.
19. Kihara H., Kambe T., Hayashida Sh. Method for concentrating heavy nitrogen isotope, the patent US2009071814, 2009-03-19.
20. Xoroshilov A. V. *Optimal'nye usloviya koncentrirvaniya ¹⁵N azotnokislotnym sposobom razdeleniya izotopov azota pri ximicheskom ravновесии faz.* Diss. kand. him. nauk [Optimal conditions for the concentration of ¹⁵N by the nitric acid method of nitrogen isotope separation at chemical phase equilibrium. PhD (Chemistry) diss.]. Moskva, RXTU im. D.I. Mendeleeva, 2007, 240 p.
21. Andreev B. M., Zel'venskij Ya. D., Katal'nikov S. G. *Razdelenie stabil'nyx izotopov fiziko-ximicheskimi metodami* [Separation of stable isotopes by physico-chemical methods]. Moskva, Energoatomizdat, 1982, 208 p.
22. Fedorov M. S., Zhiganov A. N., Zozulya D. V., Sofronov V. L., Selyavskij V. Yu., Ushakov D. A., Eshhev V. A. Rastvorenie smesi soedinenij urana i plutoniya [Dissolution of a mixture of uranium and plutonium compounds]. *Radioximiya* [Radiochemistry], 2021, Vol. 63, No. 3, pp. 243–249. (In Russ.).
23. Dvoeglazov K. N., Shadrin A. Yu., Shudegova O. V., Pavlyukevich E. Yu., Bogdanov A. I., Zverev D. V. Okislenie model'nogo uran-plutoniyevoogo nitridnogo topliva i vliyanie etogo processa na rastvorenie v azotnoj kislothe [Oxidation of a model uranium-plutonium nitride fuel and the effect of this process on dissolution in nitric acid]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials. Series: Materials Science and New Materials], 2016, No. 4 (87), pp. 81–90. (In Russ.).
24. Johnson D. R., Stone J. A. Report of Savannah River laboratory DP-1520, 1980, pp. 83.
25. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y., Koizumi T. *Procedia Chemistry*, 2012, Vol. 7, pp. 77–83.
26. Ustinov O. A., Shadrin A. Yu., Voskresenskaya Yu. A., Kulyuxin S. A., Bessonov A. A. Vydelenie oksidov azota v gazovuyu fazu pri rastvorenii nitrida urana v azotnoj kislothe [Release of nitrogen oxides into the gas phase upon dissolution of uranium nitride in nitric acid]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2014. Vol. 117, No. 6, pp. 329–333. (In Russ.).
27. Shadrin A. Yu., Dvoeglazov K. N., Glushenkov A. E., Arseenkov L. V., Davy'dov A. V., Chebotaryov A. A., Lobachyov E. A. Vzaimodejstvie model'nogo nitridnogo obluchyonnoogo yadernogo topliva s vodoj i azotnoj kislotoj [Interaction of model nitride irradiated nuclear fuel with water and nitric acid]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti* [Radiation safety issues], 2013, No. 4, pp. 45–54. (In Russ.).
28. Voskresenskaya Yu. A., Ustinov O. A., Yakunin S. A. Uslavlivanie ruteniya iz gazovoj fazy pri pererabotke otrabotavshogo nitridnogo uran-plutoniyevoogo topliva by'stryx reaktorov [Capture of ruthenium from the gas phase during the processing of spent uranium-plutonium nitride fuel in fast reactors]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2013. Vol. 115, No. 3, pp. 155–158. (In Russ.).
29. Arseenkov L. V., Rogozkin B. D., Stepenova N. M., Fedorov Yu. E., Shishkov M. G., Rogozhkin V. Yu., Glagovskij E. M., Varyxanov V. P., Kucherenko V. S., Shibarshov L. I. Kombinirovannaya pererabotka oruzhejnogo plutoniya v oksidnoe toplivo vysokoj chistoty [Combined processing of weapons-grade plutonium into high-purity oxide fuel]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2010, Vol. 109, No. 5, pp. 279–283. (In Russ.).
30. Mulinej M.-E'. *Sposob rastvoreniya smesi oksidov urana i plutoniya i ustrojstvo dlya ego osushhestvleniya* [A method for dissolving a mixture of uranium and plutonium oxides and a device for its implementation], patent RU 2 171 506 C2, opubl. 27.07.2001, zayavl. 96117527/12 ot 05.09.1996, prioritet FR 9510428 ot 06.09.1995.
31. Renard Ed. V., Rogozkin B. D., Egorov N. About applicability of purex-technogy to fast breeder reactor mixed (U-Pu) monocarbide and mononitride fuels reprocessing. Intern. conf. on Actinides. 2001, pp. 8–12.
32. Vol'skij A. N., Strelin Ya. M. *Metallurgiya plutoniya* [Metallurgy of plutonium]. Moskva, Nauka, 1967, 252 p.
33. Vik O. (red.) *Plutoniya: spravochnik* [Plutonium: a reference book]. Moskva, Atomizdat, 1971, Vol. 1, 424 p.
34. Aneheim E., Hedberg M. Dissolution Performance of Plutonium Nitride Based Fuel Material. *Procedia Chemistry*, 2016, Vol. 21, pp. 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.033>
35. Kazanjian A., Stevens J. Dissolution of Plutonium Oxide in Nitric Acid at High Hydrofluoric Acid Concentrations. Report. USA, RFP-3609, 1984.
36. Bokelund H., Glatz J. Head end scheme for reprocessing of advanced nuclear fuels by direct dissolution in nitric acid. *Inorg. Chem. Acta*, 1984, Vol. 94, pp. 131–135.

37. Staller S., Richards R. (red.) *Pererabotka yadernogo goryuchego* [Reprocessing of nuclear fuel]. Moskva, Atomizdat, 1964, 647 p.
38. Kopyrin A. A., Karelin A. I., Karelin V. A. *Texnologiya proizvodstva i radioximicheskoy pererabotki yadernogo topliva* [Technology of production and radiochemical reprocessing of nuclear fuel]. Moskva, Atomizdat, 2006, 576 p.
39. Zemlyanuxin V. I., Il'enko E. I., Kondrat'ev A. N., Lazarev L. N., Czarenko A. F., Czarcyna, L. G. *Radioximicheskaya pererabotka yadernogo topliva AES* [Radiochemical reprocessing of nuclear fuel at nuclear power plants]. Moskva, Energoatomizdat, 1989, 280 p.
40. Tretford R., Mignanelli M. The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation. *J. Nuclear Material*, 2003, Vol. 320 (1–2), pp. 44–53. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00170-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00170-3)
41. Ferris L. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, Vol. 30, No. 10, pp. 2661–2670.

Сведения об авторах

Леонид Владимирович Арсеенков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
Александр Александрович Семенов — кандидат химических наук, главный эксперт;
Алексей Владимирович Лизунов — кандидат технических наук, директор отделения научно-исследовательского отделения специальных неядерных материалов и изотопной продукции;
Василий Романович Тарасов — аспирант;
Олег Алексеевич Кучеров — аспирант;
Николай Сергеевич Пителин — аспирант;
Алфия Минеровна Сафиулина — доктор химических наук, главный научный сотрудник, доцент;
Иван Гундарович Тананаев — доктор химических наук, профессор, академик РАН, директор.

Information about the authors

L. V. Arsenkov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
A. A. Semenov — PhD (Chemistry), Chief Expert;
A. V. Lizunov — PhD (Engineering), Director of the Research Department of Special Non-Nuclear Materials and Isotope;
V. R. Tarasov — PhD student;
O. A. Kuchеров — PhD student;
N. S. Pitelin — PhD student;
A. M. Safiulina — DSc (Chemistry), Chief Researcher, Associate Professor;
I. G. Tananaev — DSc (Chemistry), Professor, Academician of the RAS, director.

Статья поступила в редакцию 28.05.2026; одобрена после рецензирования 03.06.2026; принята к публикации 03.06.2026.
The article was submitted 28.05.2026; approved after reviewing 03.06.2026; accepted for publication 03.06.2026.

Научная статья
УДК 538.958
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.009

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО НАГРЕВА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Eu^{3+}

Влад Андреевич Кравец¹, Мария Алексеевна Скородумова², Виталий Сергеевич Фалин³

^{1–3}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹vladislav2033@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5416-9483>

²msakroira@gmail.com

³vitalik.fvs@yandex.ru

Аннотация

Проведено комплексное исследование люминесцентных свойств и локальных изменений состава в оксидных стеклах системы R7/T7, активированных ионами Eu^{3+} , при воздействии электронным пучком. Обнаружено, что облучение электронным пучком приводит к значительному тушению катодolumинесценции ионов Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$). Показано, что снижение интенсивности люминесценции и уменьшение времени затухания сопровождается необратимым изменением элементного состава в зоне облучения, а именно миграцией натрия вследствие радиационного нагрева.

Ключевые слова:

люминесценция, редкоземельные ионы, щелочное боросиликатное стекло, облучение электронным пучком

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-01543 (<https://rscf.ru/project/25-29-01543>).

Финансирование

Грант Российского научного фонда № 25-29-01543.

Для цитирования:

Кравец В. А., Скородумова М. А., Фалин В. С. Влияние радиационного нагрева на люминесцентные свойства щелочного боросиликатного стекла, легированного Eu^{3+} // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 99–103. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.009

Original article

EFFECT OF RADIATION-INDUCED HEATING ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF Eu^{3+} -DOPED ALKALI BOROSILICATE GLASS

Vlad A. Kravets¹, Mariya A. Skorodumova², Vitalij S. Falin³

^{1–3}Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

¹vladislav2033@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5416-9483>

²msakroira@gmail.com

³vitalik.fvs@yandex.ru

Abstract

A comprehensive study of the luminescence properties and local compositional changes in oxide glasses of the R7/T7 system doped with Eu^{3+} ions under electron beam irradiation was carried out. It was found that electron beam exposure leads to significant quenching of the Eu^{3+} ion cathodoluminescence (${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ transition). It is shown that the decrease in luminescence intensity and the reduction in decay time are accompanied by irreversible changes in the elemental composition within the irradiation zone, namely, the migration of sodium due to radiation-induced heating.

Keywords:

luminescence, rare-earth ions, alkali borosilicate glass, electron beam irradiation

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation, Project No. 25-29-01543.

Funding

Russian Science Foundation, Project No. 25-29-01543.

For citation:

Kravets V. A., Skorodumova M. A., Falin V. S. Effect of radiation-induced heating on the luminescence properties of Eu^{3+} -doped alkali borosilicate glass // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 99–103. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.009

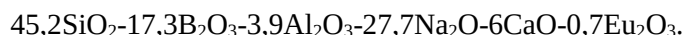
Введение

В настоящее время продолжается поиск эффективных аморфных сцинтилляционных материалов. Оксидные стекла, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными сцинтилляторами и визуализаторами высокоэнергетического излучения [1]. Системы боросиликатного стекла, например R7/T7, считаются радиационно стойкими [2], что делает их перспективными для сцинтилляционных применений. В качестве активатора был выбран ион Eu^{3+} , обладающий интенсивной люминесценцией в красной области спектра. Оптические и люминесцентные свойства Eu^{3+} в различных аморфных оксидных материалах близки из-за того, что ионы редкоземельных элементов занимают локальные позиции, близкие к C_{2v} в оксидных стеклах различного состава [3]. Для исследования сцинтилляционных свойств стекла оптимально использовать метод катодоллюминесценции (КЛ) [4]. Облучение электронным пучком средних энергий, как правило, не приводит к радиационным дефектам в неорганических материалах из-за малого импульса электронов, однако в облучаемых образцах происходят динамические процессы, которые могут приводить как к обратимым, так и к необратимым изменениям в твердом теле. К таким процессам относится в первую очередь локальный нагрев образца электронным пучком (радиационный нагрев) с последующим возможным изменением физико-химических свойств облучаемого вещества.

Целью данной работы является исследование изменения люминесцентных свойств в оксидных стеклах системы R7/T7, активированных ионами Eu^{3+} , при воздействии электронным пучком.

Процедура синтеза и образец для исследования

Боросиликатное стекло было синтезировано путем плавления прекурсора в корундовом тигле объемом около 50 мл. Исходными компонентами для варки стекла служили оксиды кремния, алюминия, бора, кальция с чистотой не ниже ХЧ, оксид европия — ОСЧ. Для получения стекла использовалась шихта с оптимальным содержанием активатора Eu, следующего состава (мол. %):



Синтез проводился в окислительных условиях с использованием муфельной лабораторной электровысокотемпературной печи Deltech DT-29-SBLA-AE-6 с суперканальными нагревателями. Максимальная температура нагрева составляла 1480 °С с выдержкой в 1 ч. После извлечения стекла из тигля была изготовлена плоскопараллельная пластина размером примерно 5×5 мм и толщиной около 3 мм, поверхности которой шлифовались и полировались.

Экспериментальные методы

Для определения элементного состава образца использовали рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), люминесцентные свойства исследовали методом локальной катодоллюминесценции, для чего использовали электронно-зондовый микроанализатор CAMEBAX (Cameca, Франция), совмещенный со станцией КЛ оригинальной конструкции с возможностью кинетических (нарастание и затухание КЛ полос люминесценции) измерений. Поскольку исследования КЛ и РСМА проводились на одном приборе, можно было анализировать состав и получать спектры КЛ одного и того же микрообъема образца. Таким образом, можно было четко интерпретировать контраст изображения КЛ и неоднородность состава. Для обеспечения электропроводности на поверхность стекла наносили углеродную пленку с помощью вакуумного универсального поста JEE-4C (JEOL, Япония).

Метод КЛ позволяет получать спектры КЛ с латеральным разрешением 1 мкм, а также КЛ-изображения образцов в расфокусированном электронном пучке диаметром в сотни микрометров. Он также позволяет измерять времена затухания и нарастания люминесценции на КЛ-станции с временным разрешением 100 нс. Спектры КЛ были получены при диаметре электронного пучка 4 мкм, энергии электронного пучка 20 кэВ и токе электронного пучка 3 нА. При тех же условиях были определены времена затухания люминесцентных полос. Состав образца измерялся при энергии электронного пучка 20 кэВ и поглощаемом токе 15 нА, диаметре электронного пучка 10 мкм. В качестве эталонов для РСМА использовались EuPO_4 , CaSO_4 , SiO_2 , $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии, оксида бора — как разницу между 100 % и суммой остальных оксидов.

Результаты исследований

Состав смеси, использованной для синтеза, и состав стекла, полученный методом РСМА, приведены в таблице. Состав оксидной системы рассчитывали взвешиванием, погрешность измерения составляла не менее 10 %. Состав полученного стекла и исходного прекурсора существенно отличался, что связано с различной скоростью улетучивания компонентов прекурсора. Кроме того, концентрация окиси алюминия намного выше в стекле, это может объясняться диффузией оксида алюминия из тигля при варке [5].

Составы исходной шихты по навеске и образца стекла R7/T7, полученного методом РСМА, мол. %
The compositions of the initial charge by weight and the sample of glass R7/T7 obtained by the PCMA method, mol. %

Образец	Содержание компоненты					
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Eu ₂ O ₃
Шихта	17,3	45,2	3,9	27,7	6,0	0,7
Стекло	24,5	45,7	8,1	17,2	5,2	0,6

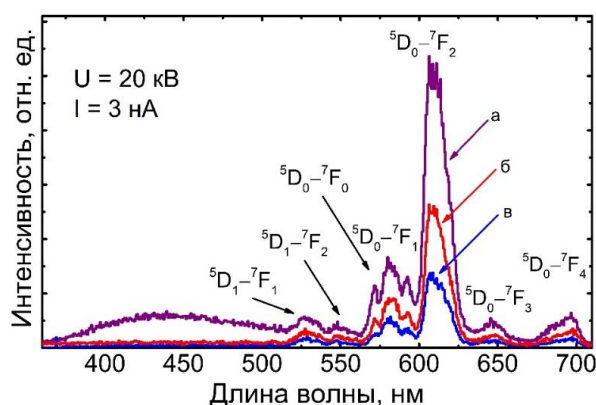


Рис. 1. Спектры КЛ, полученные в участках стекла, облученных электронным пучком с различной плотностью тока: а — необлученное стекло, б — с плотностью тока 0,1 нА/мм² в течение 1 мин; в — с плотностью тока 10 нА/мм² в течение 1 мин
Fig. 1. CL spectra obtained in sections of glass irradiated with an electron beam with different current densities: a — unirradiated glass, b — with a current density of 0.1 nA/mm² for 1 min; c — with a current density of 10 nA/mm² for 1 min

На рис. 1 представлены спектры КЛ, полученные в участках стекла, облученных в различных условиях. Увеличение дозы облучения приводит к снижению интенсивности КЛ. Можно предположить, что тушение люминесценции связано с изменением химического состава стекла. Для подтверждения данной версии одновременно измеряли состав, интенсивность КЛ при длительном облучении электронным пучком (плотность тока — 0,1 нА/мм²).

Динамика интенсивности люминесценции перехода $^5D_0-^7F_2$ (ион Eu^{3+}) при непрерывном электронном облучении продемонстрирована на рис. 2а. После 100 с облучения интенсивность КЛ падает на 60 %, такая скорость снижения не может быть объяснена только образованием контаминационной пленки на поверхности стекла и, вероятно, связана с возникновением центров безызлучательной рекомбинации. В работах [6, 7] аналогичные эффекты тушения КЛ наблюдались в стеклах, содержащих щелочные элементы.

Зависимость содержания натрия от времени облучения по данным РСМА показана на рис. 2б.

Видно, что содержание натрия уменьшается почти вдвое за 5,5 мин, относительное содержание остальных измеряемых элементов увеличивалось по мере уменьшения содержания Na. Кроме того, показано, что этот процесс необратим и изменения сохраняются даже после прекращения электронного облучения.

Известно, что щелочные элементы в стеклах обладают высокой подвижностью. Таким образом, изменение химического состава под воздействием электронного пучка можно объяснить диффузией Na. Времена, за которые начинается миграция натрия из облучаемой области, сопоставимы с временами затухания катодолуминесценции. Это может косвенно подтверждать, что в образце формируются дефекты (центры безызлучательной рекомбинации), ассоциированные с термодиффузией натрия из сетки стекла [6]. Стоит отметить, что термодиффузия возникает из-за радиационного нагрева облучаемой области образца.

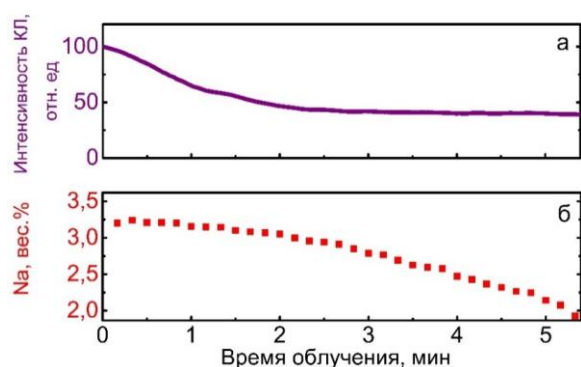


Рис. 2. Стекло, облученное электронным пучком с плотностью тока 0,1 нА/мкм²: а — динамика интенсивности КЛ ⁵D₀–⁷F₂ (ион Eu³⁺ 612 нм) в зависимости от времени облучения электронным пучком; б — изменение концентрации Na в области электронного пучка при непрерывном облучении

Fig. 2. Glass irradiated with an electron beam with a current density of 0.1 nA/mm²: a — the dynamics of the intensity of CL ⁵D₀–⁷F₂ (ion Eu³⁺ 612 nm) as a function of the time of electron beam irradiation; b — the change in the concentration of Na in the electron beam region under continuous irradiation

Таким образом, было наглядно показано, что локальный элементный состав исследуемого стекла меняется при радиационном нагреве облучаемой области, что приводит к уменьшению интенсивности катодолуминесценции. На появление точечных дефектов также указывает уменьшение времен затухания КЛ для полосы ⁵D₀–⁷F₂ (ион Eu³⁺) в областях стекла, облученных электронным пучком с различной плотностью тока: исходное стекло — 0,64 мс; плотность тока 0,1 нА/мкм² в течение 1 мин — 0,59 мс; плотность тока 10 нА/мкм² в течение 1 мин — 0,46 мс. Такое поведение можно объяснить появлением дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации.

Выводы

Методом высокотемпературного синтеза в тигле получен образец стекла системы R7/T7, активированный европием. Установлено, что при воздействии электронного пучка наблюдается термодиффузия натрия из области облучения. Концентрация Na в зоне анализа снижается

практически вдвое, что коррелирует с падением интенсивности КЛ. На основе этого сделано предположение о том, что центры безызлучательной рекомбинации образуются в результате структурных перестроек и появления точечных дефектов, ассоциированных с уходом подвижных ионов натрия из сетки стекла под действием радиационного нагрева электронного пучка.

Список источников

1. Energy transfer based emission analysis of Eu³⁺ doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ glasses for laser and X-rays detection material applications / N. Wantana [et al.] // J. Lumin. 2018. Vol. 194. P. 75–81.
2. Ojovan M. I., Lee W. E. Glassy wastefoms for nuclear waste immobilization // Metall. Mater. Trans. A. 2010. Vol. 42. P. 837–851.
3. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1–45.
4. The use of cathodoluminescence for the development of durable self-glowing crystals based on solid solutions YPO₄-EuPO₄ / B. E. Burakov [et al.] // Semiconductors. 2007. Vol. 41, No. 4. P. 427–430.
5. Structure and crystallization specifics of alumina-bearing lanthanide borogermanate glass / V. N. Sigaev [et al.] // Glass Ceram. 2006. Vol. 63. P. 184–189.
6. Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties / M. Kayama [et al.] // Am. Mineral. 2014. Vol. 99, No. 1. P. 65–75.
7. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation / N. Ollier [et al.] // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105, No. 11. Art. 113515.

References

1. Wantana N., Kaewnuam E., Damdee B., Kaewjaeng S., Kothan S., Kim H. J., Kaewkhao J. Energy transfer based emission analysis of Eu³⁺ doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ glasses for laser and X-rays detection material applications. J. Lumin., 2018, Vol. 194, pp. 75–81.
2. Ojovan M. I., Lee W. E. Glassy wastefoms for nuclear waste immobilization. Metall. Mater. Trans. A, 2010, Vol. 42, pp. 837–851.
3. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra. Coord. Chem. Rev., 2015, Vol. 295, pp. 1–45.
4. Burakov B. E., Garbuzov V. M., Kitsay A. A., Zirlin V. A., Petrova M. A. The use of cathodoluminescence for the development of durable self-glowing crystals based on solid solutions YPO₄-EuPO₄. Semiconductors, 2007, Vol. 41, No. 4, pp. 427–430.

5. Sigaev V. N., Orlova E. V., Lotarev S. V., Lopatina E. V. Structure and crystallization specifics of alumina-bearing lanthanide borogermanate glass. *Glass Ceram.*, 2006, Vol. 63, pp. 184–189.
6. Kayama M., Nishido H., Toyoda S., Komuro K., Finch A. A., Lee M. R., Ninagawa K. Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties. *Am. Mineral.*, 2014, Vol. 99, No. 1. P. 65–75.
7. Ollier N., Boizot B., L'henoret P., Guillous S., Petite G. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation. *J. Appl. Phys.*, 2009, Vol. 105, No. 11. Art. 113515.

Информация об авторах

В. А. Кравец — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

М. А. Скородумова — лаборант;

В. С. Фалин — лаборант.

Information about the authors

V. A. Kravets — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

M. A. Skorodumova — Laboratory Assistant;

V. S. Falin — Laboratory Assistant.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026; одобрена после рецензирования 05.06.2026; принята к публикации 05.06.2026.
The article was submitted 10.03.2026; approved after reviewing 05.06.2026; accepted for publication 05.06.2026.

Научная статья
УДК 66.017, 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.010

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) И $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ВОДОРОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ОН

Любовь Александровна Бобрева¹, Николай Васильевич Сидоров²,
Михаил Николаевич Палатников³

¹⁻³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

¹*l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5367-295X>*

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

³*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области частот валентных колебаний ОН-групп исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %). Установлено, что вхождение легирующей примеси гадолиния приводит к существенной деформации кислородного октаэдра O_6 структуры кристалла из-за большого ионного радиуса катиона Gd^{3+} и увеличения длин О-О связей. При этом ИК-спектр кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) обнаруживает существенный сдвиг в длинноволновую область вследствие образования комплексного дефекта $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-Gd}_{\text{Nb}}^{2-}$. ИК-спектры кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) хорошо совпадают. Расчет объемной концентрации ОН-групп показал наименьшее значение для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и наибольшее для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %), что обусловлено разным механизмом вхождения легирующих катионов Er и Gd в структуру кристалла.

Ключевые слова:

ниобат лития, монокристалл, ИК-спектры, ОН-группы, редкоземельный элемент, комплексный дефект

Для цитирования:

Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. Исследование структурных особенностей кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) по ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп ОН // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 104–109. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.010

Original article

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF CRYSTALS $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0.97 WT. %) AND $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 WT. %) FROM INFRARED ABSORPTION SPECTRA IN THE REGION OF VALENCE VIBRATIONS OF ON-GROUPS

Lyubov A. Bobreva¹, Nikolay V. Sidorov², Mikhail N. Palatnikov³

¹⁻³Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" (ICT KSC RAS), Apatity, Russia

¹*l.bobreva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5367-295X>*

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

³*m.palatnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

Abstract

$\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0.97 wt.%) and $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 wt.%) crystals were studied by IR absorption spectroscopy in the region of OH-group stretching vibrations. It was found that the incorporation of gadolinium dopant leads to a significant deformation of the oxygen octahedron due to the large ionic radius of the Gd^{3+} cation and an increase in the O-O bond lengths. The IR spectrum shows a shift to the long-wavelength part of the spectrum and absorption bands with a frequency of 3524 and 3535 cm^{-1} , corresponding to the $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-Gd}_{\text{Nb}}^{2-}$ complex defect. Calculation of the volume concentration of OH-groups showed the lowest value for $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0.97 wt.%) and the highest for the $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 wt.%) crystal, due to different mechanisms of incorporation of doping cations into the crystal structure.

Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR spectra, OH groups, rare earth element, complex defect

For citation:

Bobreva L. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N. Investigation of the structural features of crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0.97 wt. %) and $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 wt. %) from infrared absorption spectra in the region of valence vibrations of ON-groups // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 104–109. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.009

Введение

Функциональные материалы на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития (LiNbO_3) широко используются в современной электронной промышленности для активно-нелинейных лазерных сред, для преобразования и параметрической генерации частоты лазерного излучения, для оптических сенсоров, дефлекторов и др. [1]. На физические свойства материалов на основе кристалла LiNbO_3 серьезное влияние оказывают многочисленные структурные дефекты, существующие в кристалле как в нестехиометрической кислородно-октаэдрической фазе переменного состава. Легирование LiNbO_3 различными металлами представляет собой эффективный подход к управлению его оптическими, пьезо- и пирозлектрическими характеристиками путем изменения состояния дефектности [2]. Локализация легирующих элементов в структуре кристалла LiNbO_3 отличается сложностью и многоаспектностью, затрагивает катионную и анионную подрешетки, существенно изменяет общее состояние дефектности кристалла. Значительное влияние на физические характеристики кристалла оказывают комплексные дефекты в виде гидроксильных групп OH , формирующиеся в кристаллической решетке в процессе выращивания методом Чохральского в воздушной атмосфере. Гидроксильные группы OH , в свою очередь, формируют сложные дефектные комплексы ($\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$, $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$, Me-OH , Me-OH-Me), модифицируя нелинейные оптические и сегнетоэлектрические свойства [3]. Это сказывается на таких важных для практического применения характеристиках, как фотолуминесценция, темновая проводимость и фоторефрактивная чувствительность [1].

Введение редкоземельных и других трехвалентных катионов в кристаллы LiNbO_3 расширяет горизонты их использования в различных областях электронной техники. Так, легирование кристаллов LiNbO_3 катионами Eu^{3+} позволяет создавать лазеры непрерывного действия с излучением в красной области спектра [2], катионами Tb^{3+} в синей области [4]. Кристаллы LiNbO_3 легированные эрбием, перспективны для создания лазеров, генерирующих излучение с длиной волны 1,55 мкм, то есть в области максимальной прозрачности кварцевых волноводов [5]. Кристаллы, легированные Gd^{3+} , широко используются в качестве функциональных материалов для различных целей [1].

Цель данной работы — методом спектроскопии ИК-поглощения в области валентных колебаний атомов водорода гидроксильных групп OH исследовать особенности локализации легирующей редкоземельной примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) и установить влияние этих особенностей на формирование комплексных дефектов, связанных с OH^- -группами.

Методика исследований

Кристаллы $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) были выращены на ростовой установке индукционного типа нагрева «Кристалл-2» в воздушной атмосфере методом Чохральского. Вытягивание кристалла из расплава осуществлялось в направлении полярной оси (001). Кристалл ниобата лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $R = \text{Li/Nb} = 0,946$), выбранный в качестве объекта сравнения, был получен из расплава конгруэнтного состава ($R = 0,946$). Для получения легированных эрбием и гадолинием монокристаллов LiNbO_3 легирующие оксиды вводились в необходимом количестве в гранулированную шихту ниобата лития. Более подробное описание особенностей выращивания монокристаллов представлено в работе [6]. ИК-спектры кристаллов были зарегистрированы при одинаковых экспериментальных условиях неполяризованным инфракрасным излучением при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$, $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %), $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %). В спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ наблюдается разделение полосы поглощения на несколько компонентов с частотами 3467, 3480 и 3491 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям атомов водорода с разными квазиупругими постоянными связей (рис. 1). Поскольку кристаллы LiNbO_3 были получены из расплава с конгруэнтным составом ($R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$), то этот процесс приводит к формированию кристаллов с недостатком лития. Возникающий дефицит лития

создает собственные структурные точечные дефекты, которые необходимы для поддержания общей электронейтральности кристалла. Хотя природа этих дефектов до конца не изучена, принято считать, что дефицит лития компенсируется определенным количеством ионов Nb^{5+} , расположенных в позициях Li^+ . Такие позиции называются антиструктурными ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$). Есть несколько мнений о проблеме дефектов, возникающих для компенсации избыточного заряда, создаваемого катионами Nb^{5+} в антиструктурных позициях ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$).

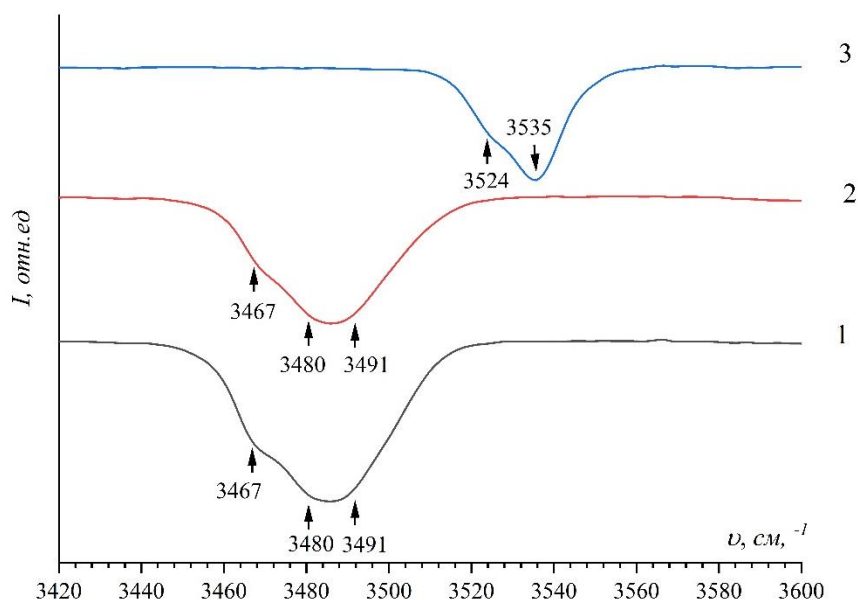


Рис 1. ИК-спектры поглощения в области растягивающих колебаний атомов водорода OH-групп монокристаллов: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0,97 мас. %); 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %)

Рис 1. IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms of OH-groups of single crystals: 1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0.97 wt. %); 3 — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0.05 wt. %)

В настоящее время для объяснения компенсации заряда используются две модели: модель Nb-вакансий (компенсация заряда в ней достигается за счет образования определенного количества вакансий $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$) [7] и модель Li-вакансий (компенсация заряда в ней достигается за счет вакансий V_{Li}^{-}) [8]. Структура кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, согласно спилл-модели Li-вакансий, содержит в кристаллической решетке приблизительно 1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li} и примерно 4 мол. % V_{Li} [8]. Данные дефекты (V_{Li}^{-}) притягивают атомы водорода, что приводит к формированию комплексного дефекта $\text{V}_{\text{Li}}^{-}\text{-OH}^{-}$ [3], которому в ИК-спектре соответствует диапазон частот 3460–3491 cm^{-1} . При этом может измениться стехиометрия кристалла. Из рис. 1 видно, что ИК-спектр поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (0,97 мас. %) полностью совпадает со спектром конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, что свидетельствует о равенстве квазиупругих постоянных водородных связей. Совсем иная ситуация реализуется для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %). Появление полос поглощения в спектре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) в диапазоне частот 3492–3550 cm^{-1} связано с изменением механизма вхождения легирующей примеси в структуру кристалла. Вхождение гадолиния в кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,05 мас. %) приводит к разупорядочению катионной подрешетки и заметной деформации кислородных октаэдров O_6 за счет увеличением длин связи О-О. В ИК-спектре поглощения при этом регистрируется сдвиг частот, соответствующих валентным колебаниям атомов водорода гидроксильных групп OH^{-} в длинноволновую область (см. рис. 1, линия 3).

Концентрация гидроксильных групп в кристалле может быть определена с помощью ИК-спектров по методике Клавира [9], однако точность полученных данных зависит от сложности самого ИК-спектра, а также от значительного перекрытия полос в области валентных колебаний водородной

связи. Как видно из рис. 2, более высокая концентрация OH^- -групп наблюдается в легированном катионами Gd кристалле LiNbO_3 , по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$. При малых концентрациях катионы эрбия, согласно данным работы [10], располагаются только в литиевом октаэдре, образуя точечный дефектный центр $\text{Er}_{\text{Li}}^{2+}$. Для компенсации заряда при образовании такого дефекта необходимо образование либо $2V_{\text{Li}}^-$ на один дефектный центр, либо $2V_{\text{Nb}}^{5-}$ на пять дефектных центров $\text{Er}_{\text{Li}}^{2+}$ [11]. В работе [10] методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) показано отсутствие V_{Li}^- в кристаллах LiNbO_3 с концентрацией эрбия ниже 2,8 мас. %. Таким образом, в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) присутствуют точечные дефектные центры V_{Nb}^{5-} . Поскольку дефектный центр V_{Nb}^{5-} отрицательно заряжен, он притягивает атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, образуя комплексный дефект $V_{\text{Nb}}^{5-}\text{-OH}$. Концентрация таких дефектных центров V_{Nb}^{5-} незначительна, поскольку концентрация эрбия не превышает 2,8 мас. %, при этом концентрация OH^- -групп минимальна для $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) в ряду исследованных кристаллов (см. рис. 2).

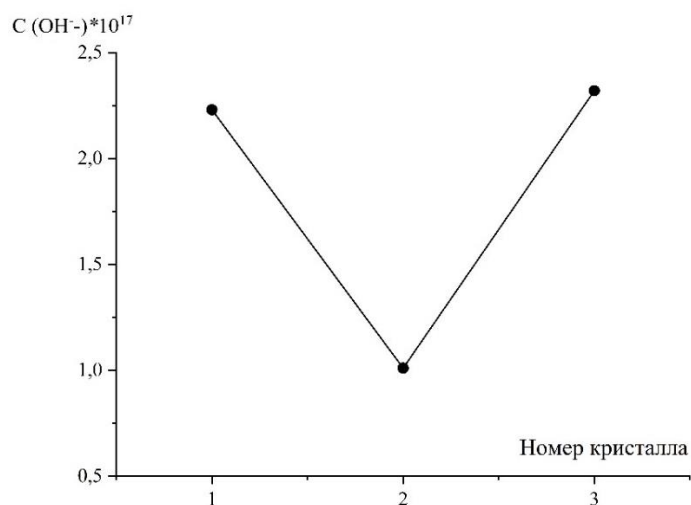


Рис. 2. Концентрация OH^- -групп ($\text{C}(\text{OH}^-) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах:
1 — $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %); 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %)
Fig. 2. Concentration of OH^- -groups ($\text{C}(\text{OH}^-) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) in crystals:
1 — $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0.97 wt. %), 3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0.05 wt. %)

В кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %) рост концентрации OH^- -групп связан с изменением механизма вхождения легирующей примеси гадолиния в кристаллическую структуру. Согласно исследованиям [12], Gd^{3+} располагается в большей степени в основных позициях Li^+ , таким образом формируется точечный дефектный центр $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}$. Согласно данным [13], катионы гадолиния занимают одновременно основные позиции как катионов Li^+ , так и катионов Nb^{5+} . Это приводит к формированию самокомпенсирующейся пары $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-Gd}_{\text{Nb}}^{2-}$, к которой притягивается атом водорода, образуя комплексный дефект $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-Gd}_{\text{Nb}}^{2-}$, что приводит к росту концентрации OH^- -групп в кристалле $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %).

Выводы

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^- -групп кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %), полученных путем прямого легирования расплава ниобата лития конгруэнтного состава. Обнаружено, что в ИК-спектрах кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) проявляются полосы поглощения в диапазоне частот $3460\text{--}3491 \text{ см}^{-1}$, в том числе связанные с изменением стехиометрии кристалла из-за точечных дефектов (V_{Li} , V_{Nb}) и образованных с ними комплексных дефектов $V_{\text{Li}}\text{-OH}$, $V_{\text{Nb}}\text{-OH}$. Вхождение легирующей примеси Gd приводит

к разупорядочению катионной подрешетки и к заметной деформации кислородных октаэдров O_6 за счет увеличения длин связи О-О. В ИК-спектре при этом регистрируется сдвиг частот в длинноволновую область и происходит появление полос поглощения с частотами 3525 и 3535 см^{-1} , соответствующими комплексному дефекту $\text{Gd}_{\text{Li}}^{2+}\text{-OH-Gd}_{\text{Nb}}^{2-}$. Расчет объемной концентрации OH^- -групп показал наименьшее значение для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ (0,97 мас. %) и наибольшее — для кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}$ (0,05 мас. %).

Список источников

1. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 / L. X. Lovisa [et al.] // *Appl. Phys. A*. 2024. Vol. 130. P. 226–231.
2. A method to decorate the surface of $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ powders with EuNbO_4 nanoparticles / F. E. Rojas-González [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 830. P. 154688–154698.
3. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // *Advances in Physics*. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
4. Investigation of the clock transition and its pressure-dependent behavior of the trigonal $^{171}\text{Yb}^{3+}$ centers in lithium niobate crystal / G. Huang [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2023. Vol. 133, No. 20. P. 205103–205120.
5. Optical and ESR study of Er^{3+} in LiNbO_3 / I. J. Moraes [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51. P. 3206–3209.
6. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M. N. Palatnikov [et al.] // *J. Crystal Growth*. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
7. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part I / O. Sánchez-Dena [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 973–989.
8. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed. Part II / O. Sánchez-Dena [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 990–1007.
9. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD — isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO_3 crystal // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45 (6). P. 2786–2799.
10. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$ crystals of different composition grown in one technological cycle / M. N. Palatnikov [et al.] // *Optics and Laser Technology*. 2022. Vol. 147. P. 107671–107681.
11. Dai L., Xu Z. Doping occupancy and defect structure evolution process of Zn (1, 3, 5, 7 mol. %): Dy: LiNbO_3 crystals // *Modern Physics Letters B*. 2022. Vol. 36 (32). P. 2250173.
12. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of $\text{Mg}^{2+}\text{-OH}^-\text{-M}^{3+}$ defects in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals / L. Kovács [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter*. 1993. Vol. 5 (7). P. 781–794.
13. Effect of Temperature on Luminescence of LiNbO_3 Crystals Single-Doped with Sm^{3+} , Tb^{3+} , or Dy^{3+} Ions / R. Lisiecki [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10. P. 1034–1041.

References

1. Lovisa L. X., Nunes T. B. O., Tavares E. C., Machado R. C. L., Dos Santos L. F., Bomio M. R. D., Motta F. V. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO_3 . *Appl. Phys. A*, 2024, Vol. 130, pp. 226–231.
2. Rojas-González F. E., Hernández-Negrete O., Esparza-Ponce H. E., Hernández-Paredes J. A method to decorate the surface of $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ powders with EuNbO_4 nanoparticles. *J. Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 830, pp. 154688–154698.
3. 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.
4. Huang G., Liu H., Dong H., He Z. Investigation of the clock transition and its pressure-dependent behavior of the trigonal $^{171}\text{Yb}^{3+}$ centers in lithium niobate crystal. *J. Appl. Phys.*, 2023, Vol. 133, No. 20, pp. 205103–205120.
5. Moraes I. J., Hernandez A. C., de Souza R. R., Siu Li M., Terrile M. C., Barberis G. E. Optical and ESR study of Er^{3+} in LiNbO_3 . *Phys. Rev. B*, 1995, Vol. 51, pp. 3206–3209.
6. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals. *J. Crystal Growth*, 2006, Vol. 291, pp. 390–397.
7. Sánchez-Dena O., Fierro-Ruiz C. D., Villalobos-Mendoza S. D., Flores D. M. C., Elizalde-Galindo J. T., Farías R. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed, Part I. *Crystals*, 2020, Vol. 10, No. 11, pp. 973–989.
8. Sánchez-Dena O., Villalobos-Mendoza S. D., Farías R., Fierro-Ruiz C. D. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed, Part II. *Crystals*, 2020, Vol. 10, No. 11, pp. 989–1007.

9. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD — isotopic substitution on the protonic conductivity in LiNbO₃ crystal. Phys. Rev. B, 1992, Vol. 45, No. 6, pp. 2786–2799.
10. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Makarova O. V. Growth, structure, physical and chemical characteristics in a series of LiNbO₃:Er crystals of different composition grown in one technological cycle. Optics and Laser Technology, 2022, Vol. 147, pp. 107671–107681.
11. Dai L., Xu Z. Doping occupancy and defect structure evolution process of Zn (1, 3, 5, 7 mol. %): Dy: LiNbO₃ crystals. Modern Physics Letters B, 2022, Vol. 36, No. 32, pp. 2250173.
12. Kovács L., Rebouta L., Soares J. C., da Silva M. F., Hage-Mill M., Stoquert J. P., Sanz-Garday, Corradii G., Szallert Zs., Polgar K. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of Mg²⁺-OH⁻-M³⁺ defects in LiNbO₃:Mg crystals. J. Phys.: Condensed Matter, 1993, Vol. 5, No. 7, pp. 781–794.
13. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of Temperature on Luminescence of LiNbO₃ Crystals Single-Doped with Sm³⁺, Tb³⁺, or Dy³⁺ Ions. Crystals, 2020, Vol. 10, pp. 1034–1041.

Информация об авторах

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

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник;

М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

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

N. V. Sidorov — DSc (Physics & Mathematics), Professor, Chief Researcher;

M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 10.03.2026; одобрена после рецензирования 04.06.2026; принята к публикации 04.06.2026.
The article was submitted 10.03.2026; approved after reviewing 04.06.2026; accepted for publication 04.06.2026.

ЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Научная статья
УДК 621.311
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.011

АНАЛИЗ ГЕОМАГНИТНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ТОКОВ В НЕЙТРАЛЯХ АВТОТРАНСФОРМАТОРОВ НА СЕВЕРО-ЗАПАДЕ РОССИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Татьяна Валерьевна Аксенович

Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, Апатиты, Россия
t.aksenovich@ksc.ru

Аннотация

В настоящее время использование машинного обучения для анализа больших объемов данных в научных целях приобретает статус «золотого стандарта» в естественных науках. Правильно подобранный алгоритм машинного обучения позволяет сократить время анализа данных, при этом точность отлаженной модели в основном составляет не ниже 95 %. Кроме того, автоматический анализ с использованием искусственного интеллекта исключает ошибки в классификации явлений и их детектировании, которые могут быть вызваны человеческим фактором. С начала работы системы мониторинга геомагнитно-индуцированных токов (ГИТ) в 2011 г. было создано более 20 000 файлов, содержащих данные токов в нейтральных автотрансформаторов 330 кВ Кольско-Карельской магистральной электрической сети. В этой статье приводится описание разработанной программы нейросетевой классификации ГИТ, в которой сверточная нейронная сеть (СНС) применяется для бинарной классификации скейлограмм, полученных после применения непрерывного вейвлет-преобразования (НВП) к токам нейтрали. Для проверки правильности предсказаний классов разработанной программой был проведен тестовый анализ данных, которые не входили в обучающий и валидационный датасет. Был проведен автоматический анализ данных с подстанций ВКН и ЛКН за период 24-го солнечного цикла с использованием программы нейросетевой классификации ГИТ.

Ключевые слова:

геомагнитно-индуцированные токи, автотрансформатор, непрерывное вейвлет-преобразование, сверточная нейронная сеть

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Центра физико-технических проблем энергетики Севера Кольского научного центра Российской академии наук (FMEZ-2025-0057).

Для цитирования:

Аксенович Т. В. Анализ геомагнитно-индуцированных токов в нейтральных автотрансформаторов на Северо-Западе России с применением машинного обучения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 110–124. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.011

ENGINEERING AND ELECTRICAL ENGINEERING

Original article

ANALYSIS OF GEOMAGNETICALLY INDUCED CURRENTS IN AUTOTRANSFORMER NEUTRALS IN NORTHWESTERN RUSSIA USING MACHINE LEARNING

Tatyana V. Aksenovich

Northern Energetics Research Centre of the KSC RAS, Apatity, Russia
t.aksenovich@ksc.ru

Abstract

The use of machine learning to analyze large amounts of data for scientific purposes is currently becoming the “gold standard” in the natural sciences. A properly selected machine learning algorithm can reduce data analysis time, while the accuracy of a well-tuned model is generally at least 95 %. In addition, automatic analysis using artificial intelligence eliminates errors in the classification of phenomena and their detection, which can be caused by the human factor. Since the start of the geomagnetically induced current (GIC) monitoring system in 2011, more than 20,000 files have been created containing data on currents in the neutrals of 330 kV autotransformers of the Kola-Karelian main electrical network. This article describes the developed neural network program for GIC classification, in which the convolutional neural network (CNN) is used for binary classification of scalograms

obtained after applying the continuous wavelet transform (CWT) to neutral currents. To verify the accuracy of the class predictions made by the developed program, a test analysis of data that was not included in the training and validation dataset was conducted. An automatic analysis of data from the VKH and LKH substations for the period of the 24th solar cycle was carried out using the neural network program for GIC classification.

Keywords:

geomagnetically induced currents, autotransformer, continuous wavelet transform, convolutional neural network

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the State Research Program of the Northern Energetics Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (FMEZ-2025-0057).

For citation:

Aksenovich T. V. Analysis of geomagnetically induced currents in autotransformer neutrals in Northwestern Russia using machine learning // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 110–124. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.011

Введение

Во время геомагнитных бурь, являющихся следствием взаимодействия солнечного ветра с магнитосферой Земли, в протяженных электрических сетях на поверхности Земли начинают протекать геомагнитно-индуцированные токи (ГИТ) [1–5]. Одним из путей их протекания являются заземленные нейтрали силовых трансформаторов и автотрансформаторов. Даже незначительное отклонение тока в нейтрали от нулевого значения (десятки ампер) приводит к полупериодному насыщению сердечника электротехнического устройства. Это, в свою очередь, становится причиной целого ряда нарушений в работе электрических сетей. Примерами отрицательных эффектов ГИТ являются: генерация четных и нечетных гармоник, увеличение потерь реактивной мощности, появление локальных перегревов обмоток и элементов конструкции трансформатора, генерация вибраций сердечника и обмоток трансформатора, нежелательное срабатывание защитных устройств [6–8]. Обычно длительность протекания ГИТ не превышает нескольких минут, но из-за повторяющегося воздействия ГИТ на трансформаторы они могут выйти из строя. В прошлом было зафиксировано несколько случаев, когда во время сильных геомагнитных бурь протекание ГИТ привело к отключениям высоковольтных энергетических систем в Канаде и Швеции [9, 10].

Более 13 лет назад была создана система мониторинга ГИТ в линиях электропередачи Северо-Запада России [11], она была разработана Полярным геофизическим институтом РАН и Центром физико-технических проблем энергетики Севера КНИЦ РАН в рамках проекта European Risk from Geomagnetically Induced Currents (EURISGIC) [12]. Система была развернута на территории Кольского полуострова и в Карелии и состоит из пяти датчиков на подстанциях, расположенных в меридиональном направлении. На рис. 1 показано расположение линий электропередачи 330 кВ и части линий электропередачи 110 кВ в Мурманской области и Карелии, а также подстанций, на которых ведется непрерывная регистрация ГИТ.

Устройства на подстанциях VKH, TTN, LKH и KND установлены в глухозаземленной нейтрали автотрансформаторов 330 кВ и в нейтрали трансформатора 110 кВ на подстанции RVD. В табл. 1 представлена информация о подстанциях, на которых установлены устройства системы мониторинга ГИТ, информация о длительности работы этих устройств и общем размере файлов, записанных на каждой подстанции. С начала работы системы мониторинга ГИТ было создано более 20 000 файлов, содержащих данные токов в нейтралях автотрансформаторов. Общий размер этих файлов составляет около 33 Гб на конец 2025 г. Непрерывно растущий объем данных, содержащих записи токов в нейтрали, не может быть проанализирован вручную в разумные сроки.

Целью этого исследования является разработка программы нейросетевой классификации ГИТ, в которой сверточная нейронная сеть (СНС) применяется для бинарной классификации скейлограмм, полученных после применения непрерывного вейвлет-преобразования (НВП) к токам нейтрали. Для проверки правильности предсказаний классов разработанной программой был проведен тестовый анализ данных, которые не входили в обучающий и валидационный датасет. Был выполнен автоматический анализ данных с подстанций VKH и LKH за период 24-го солнечного цикла с использованием разработанной программы.

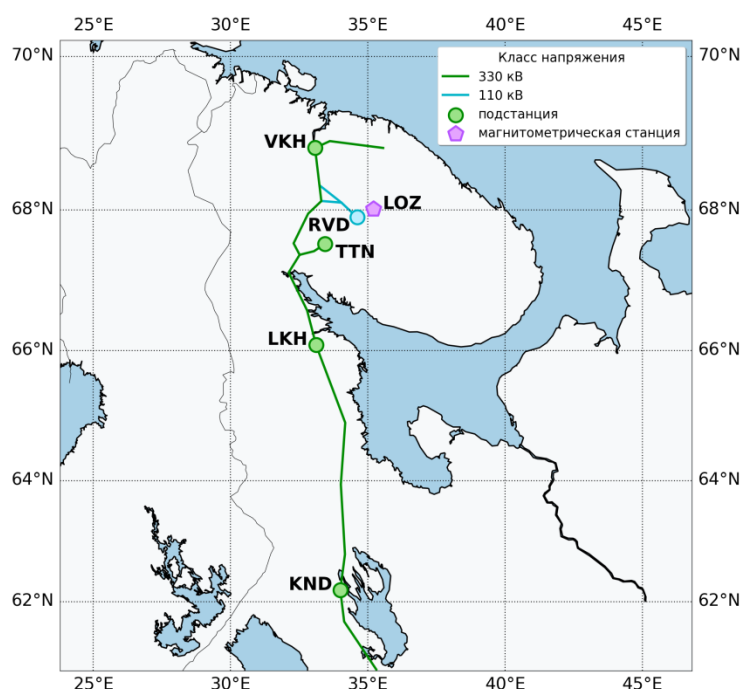


Рис. 1. Карта подстанций на Северо-Западе России, оборудованных устройствами мониторинга ГИТ, схематически изображенных линий электропередачи Кольско-Карельской магистральной электрической сети и магнитометрической станции LOZ

Fig. 1. A map of substations equipped with GIC registration devices in northwestern Russia, schematically drawn transmission lines of the Kola–Karelian main electrical network and LOZ magnetometer station

Таблица 1

Основная информация о системе мониторинга ГИТ в линиях электропередачи Северо-Запада России
Basic information about the GIC monitoring system in transmission lines in Northwestern Russia

Подстанция		Географические координаты		Период регистрации	Объем накопленных данных, Гб
Код	Название	Широта (°N)	Долгота (°E)		
VKH	Выходной	68.83	33.08	Октябрь 2011 г. — настоящее время	8,12
RVD	Ревда	67.90	34.61	Май 2011 г. — настоящее время	7,28
TTN	Титан	67.53	33.44	Июнь 2011 г. — декабрь 2014 г.	2,28
LKH	Лоухи	66.08	33.12	Сентябрь 2011 г. — настоящее время	7,30
KND	Кондопога	66.22	34.36	Сентябрь 2011 г. — настоящее время	8,30

Описание программы нейросетевой классификации ГИТ

На основе ранее обученной СНС [13] была разработана программа для классификации ГИТ в нейтралях автотрансформаторов Кольско-Карельской магистральной электрической сети. Принцип работы этой программы можно описать в виде следующих этапов.

При запуске программы открывается диалоговое окно, которое позволяет выбрать для анализа файл, имеющий расширение .dat либо .txt (рис. 2). Оба формата широко используются для хранения текстовых данных вследствие их универсальности и простоты.

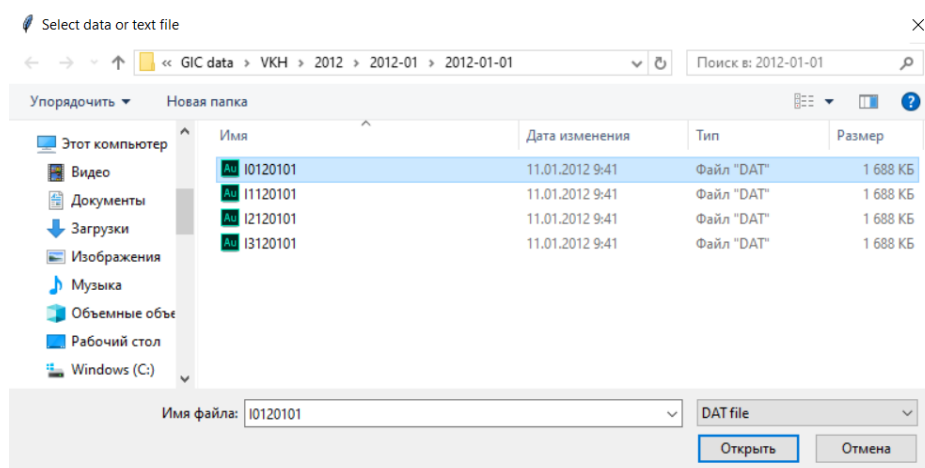


Рис. 2. Вид диалогового окна при выборе файла
Fig. 2. The dialogue box when selecting a file

Далее программа в зависимости от выбранного формата проводит предобработку данных, в ходе которой получается массив значений тока в нейтрали с частотой дискретизации 1 с. Такая частота сэмпирования позволяет получить высокую точность амплитудных значений сигнала при относительно низкой вычислительной нагрузке. В директории выбранного для анализа файла, создается папка, содержащая название подстанции и название файла (пример «VKH_I0120101»). Название подстанции добавляется, чтобы избежать ошибок при дальнейшей работе, так как файлы с разных точек измерения имеют одинаковые имена для одних и тех же дат. В созданную папку сохраняются 24 цветных изображения скейлограмм тока в нейтрали длительностью 1 ч, полученные в результате НВП сигнала (рис. 3). Каждое изображение имеет размер 224×224 пикселя, который соответствует параметрам входного изображения для применяемой СНС.

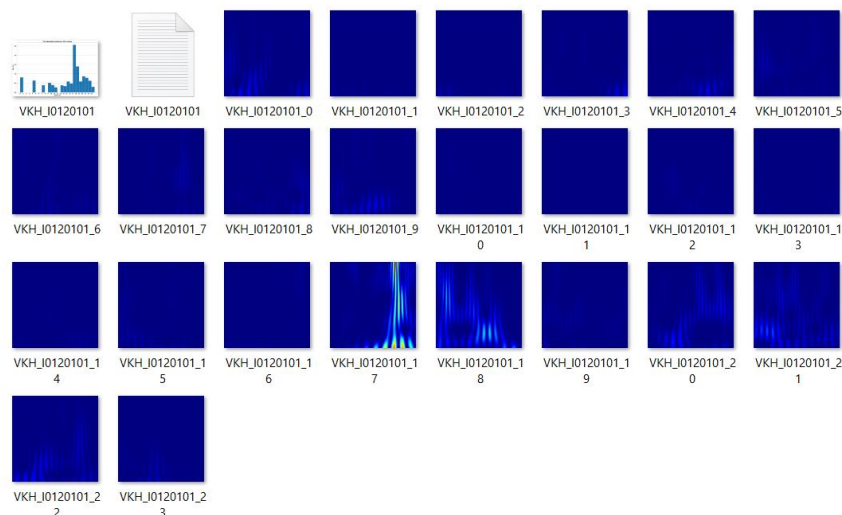


Рис. 3. Содержимое папки в директории анализируемого файла
Fig. 3. The contents of the folder in the directory of the file analyzed

После этого программа загружает ранее обученную СНС и проводит классификацию скейлограмм, результатом которой является массив предсказаний класса для каждого изображения. На основе этого анализа строится гистограмма, содержащая максимальные по модулю значения ГИТ в те часы, когда

СНС определила наличие квазипостоянных токов в нейтрали автотрансформатора. Полученный график в формате .png сохраняется в созданной ранее папке (см. рис. 3). Результаты предсказаний классов и абсолютные максимальные значения ГИТ сохраняются в файл с расширением .txt в той же директории (см. рис. 3).

Тестирование программы нейросетевой классификации ГИТ

Для проверки правильности предсказаний классов разработанной программой был проведен тестовый анализ данных, которые не входили в обучающий и валидационный датасет (то есть для СНС эти данные являются новыми). Этот тест позволяет убедиться в том, что разработанная модель СНС обладает хорошей обобщающей способностью и может применяться для последующего анализа файлов токов в нейтрали, накопленных системой мониторинга ГИТ.

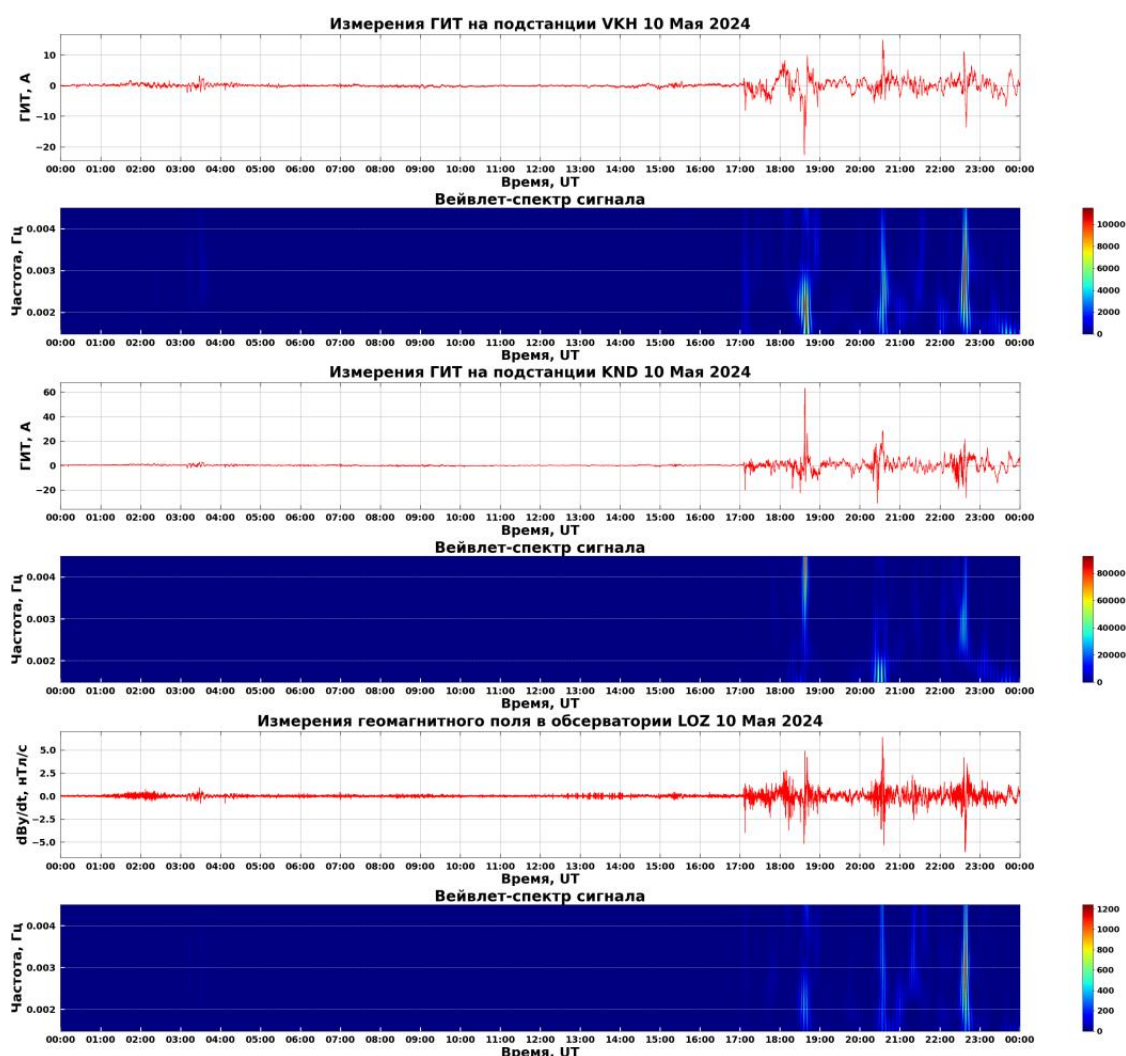


Рис. 4. ГИТ на подстанциях VKH и KND и наблюдения геомагнитных вариаций на станции LOZ во время геомагнитной бури 10 мая 2024 г.

Fig. 4. Geomagnetically induced currents at VKH and KND substations and geomagnetic variations at LOZ station during geomagnetic storm on May 10, 2024

Для проведения тестирования была выбрана одна из самых крупных геомагнитных бурь 25-го солнечного цикла [14, 15], произошедшая с 10 по 11 мая 2024 г. Одновременное возникновение нескольких

корональных выбросов массы на Солнце стало причиной сильнейшей геомагнитной бури за последние двадцать лет [16], начавшейся в 17:07 UT 10 мая 2024 г. Во время этого события полярные сияния наблюдались на необычно низких широтах по всему миру.

В качестве тестовых данных были взяты файлы токов в нейтрали автотрансформаторов на подстанциях VKH и KND. На рис. 4 и 5 представлены сигналы ГИТ и соответствующие им вейвлет-спектры для этих точек измерения. Дополнительно приводятся наблюдения геомагнитного поля (первая производная компоненты dB_y/dt) с магнитометрической станции LOZ во время этого события, получившего название «День матери». Как видно из рис. 4 и рис. 5, между резкими изменениями геомагнитного поля и током в нейтрали прослеживается сильная корреляция.

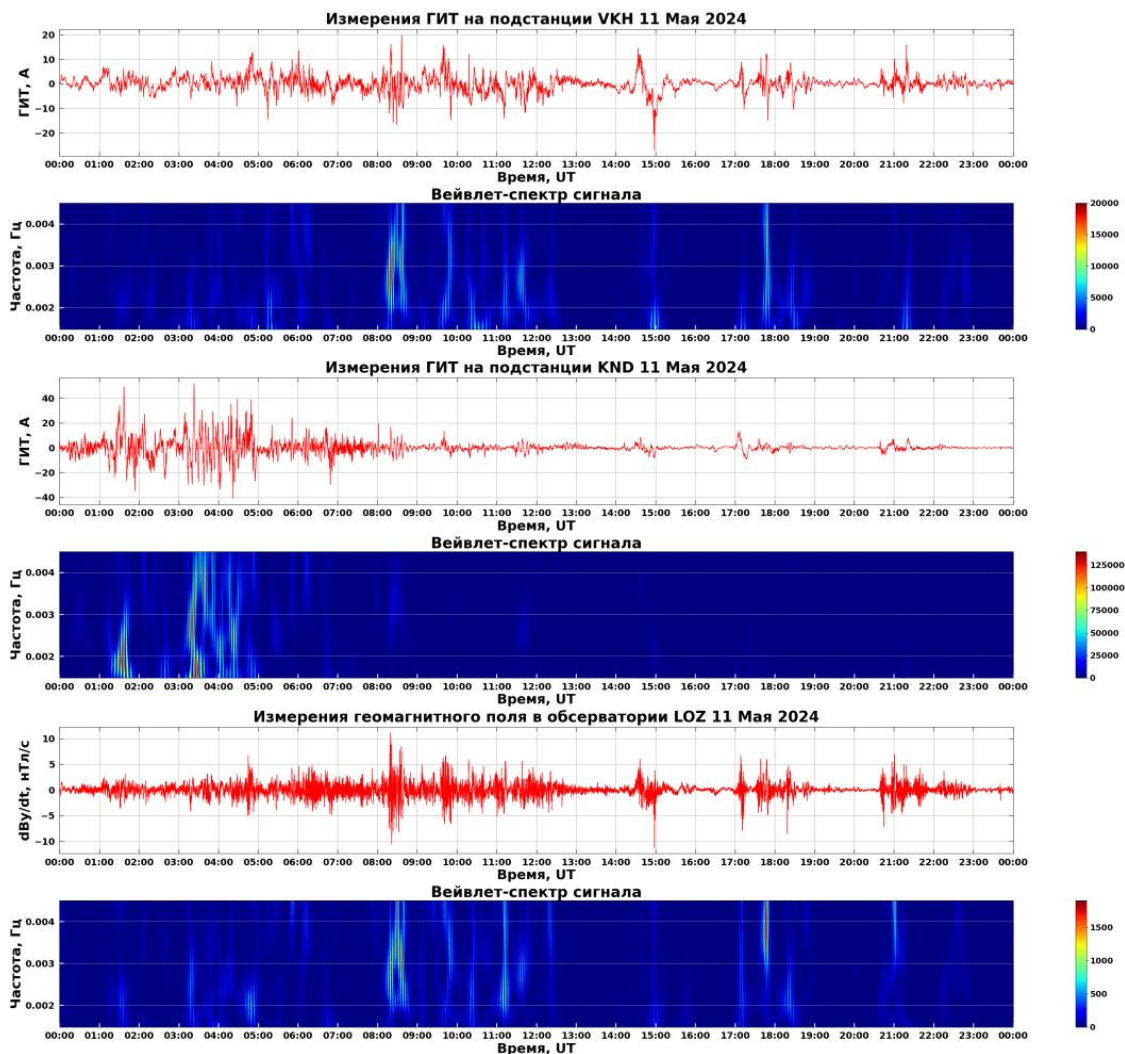


Рис. 5. ГИТ на подстанциях VKH и KND и наблюдения геомагнитных вариаций на станции LOZ во время геомагнитной бури 11 мая 2024 г.

Fig. 5. Geomagnetically induced currents at VKH and KND substations and geomagnetic variations at LOZ station during geomagnetic storm on May 11, 2024

В результате автоматического анализа данных разработанной программой были получены гистограммы, содержащие распределение абсолютных максимальных значений ГИТ в токе нейтрали по часам (рис. 6). Программа верно классифицировала часы, в которые в нейтральных протекали

квазипостоянные токи. Максимальные значения ГИТ, зафиксированные на подстанциях VKH и KND, равнялись 23 А и 63 А для 10 мая 2024 г. и 27 А и 52 А для 11 мая 2024 г. соответственно.

Таким образом, разработанная программа нейросетевой классификации ГИТ, в основе которой лежит метод автоматического анализа данных мониторинга геомагнитных возмущений в нейтрали автотрансформатора, основанный на НВП сигнала и СНС, показала хорошие результаты на новых данных.

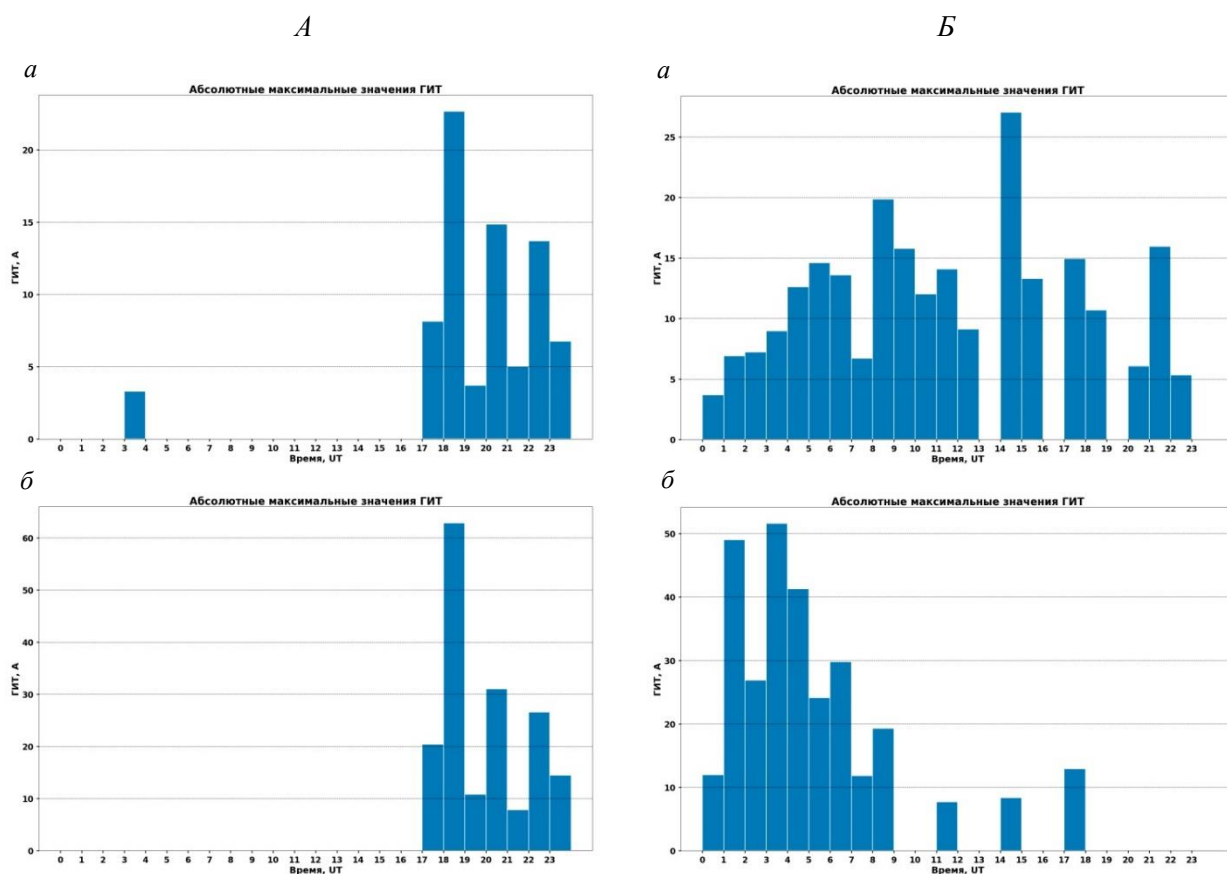


Рис. 6. Результаты тестового анализа данных на подстанции VKH (a) и KND (б) для геомагнитных бурь 10 (A) и 11 мая (Б) 2024 г.

Fig. 6. Results of test data analysis at substations VKH (a) and KND (b) for geomagnetic storms on May 10 (A) and 11 (B), 2024

Автоматический анализ данных с подстанций VKH и LKH

Был проведен автоматический анализ данных с подстанций VKH и LKH за период 24-го солнечного цикла (декабрь 2008 г. — декабрь 2019 г.) с использованием разработанной программы нейросетевой классификации ГИТ в нейтрали автотрансформатора. Эти подстанции являются проходными, и период работы устройств регистрации ГИТ, которые установлены на них, в большей степени покрывает временной промежуток, соответствующий 24-му солнечному циклу (устройства были установлены в 2011 г.).

В табл. 2 приведена краткая информация о геомагнитных бурях 24-го солнечного цикла, вызвавших протекание высоких значений ГИТ. Эти данные используются для дополнительной верификации разработанной программы нейросетевой классификации ГИТ.

Начнем анализ с подстанции VKH. Топологическая особенность этой точки регистрации заключается в смене направления отходящих линий с меридионального на широтное. Также эта подстанция

является самой северной среди всех точек регистрации ГИТ. На рис. 7а изображена столбчатая диаграмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции VKH за 2011 г. Как говорилось ранее, устройство системы мониторинга ГИТ было установлено лишь в октябре 2011 г., поэтому данные токов до этого месяца недоступны. Максимальное значение ГИТ за 2011 г. зафиксировано в октябре и составило всего 6,61 А, медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 6,25 А. На рис. 7б представлена гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции VKH за 2012 г. За этот период было зафиксировано три события в апреле, июне и ноябре, когда в нейтрали автотрансформатора протекали сравнительно высокие значения квазипостоянного тока. Величина классифицированных ГИТ составила 44,30, 62,46 и 39,37 А соответственно. События в июне и ноябре 2012 г. совпадают со значениями токов в табл. 2, которые были вызваны геомагнитными бурями, тем самым подтверждая корректность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Средние величины ГИТ были зафиксированы в марте и октябре 2012 г. и равнялись 19,31 и 30,16 А соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 15,45 А.

Таблица 2

Даты событий 24-го солнечного цикла с высокими ГИТ на подстанциях VKH и LKH
Dates of the Solar Cycle 24 events with high GICs at VKH and LKH substations

№ п/п	Даты	Максимальный ток, А		№ п/п	Даты	Максимальный ток, А	
		VKH	LKH			VKH	LKH
1	12 июня 2012 г.	62,46	4,51	5	17–18 марта 2015 г.	72,86	6,14
2	13–14 ноября 2012 г.	39,37	4,99	6	7–8 сентября 2015 г.	51,08	54,57
3	27 марта 2013 г.	62,82	6,34	7	2 сентября 2016 г.	94,38	6,36
4	1 июня 2013 г.	51,60	5,45	8	7–8 сентября 2017 г.	92,26	31,52

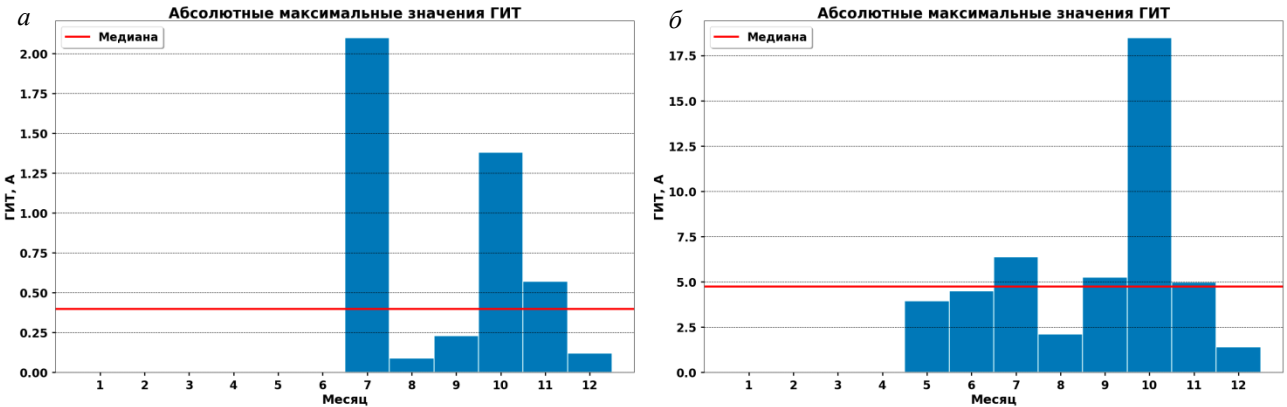


Рис. 7. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции VKH за 2011 (а) и 2012 гг. (б)

Fig. 7. Results of autotransformer neutral current classification at the VKH substation for 2011 (a) and 2012 (b)

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции VKH за 2013 г. представлена на рис. 8а. За этот год было зафиксировано три события в марте, июне и июле, когда в нейтрали автотрансформатора протекали сравнительно высокие значения квазипостоянного тока. Величины классифицированных ГИТ составили 62,82, 51,60 и 38,93 А соответственно. События в марте и июне 2013 г. совпадают со значениями ГИТ в табл. 2, тем самым подтверждая правильность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 11,50 А. На рис. 8б изображена столбчатая диаграмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции VKH за 2014 г. За этот год было зафиксировано одно

событие со сравнительно высоким значением квазипостоянного тока. В сентябре 2014 г. величина классифицированного ГИТ составила 36,78 А. Вторым по величине тока событием за этот год можно считать классифицированный в июне ГИТ, равный 17,77 А. Медианное значение классифицированных ГИТ за год составило 9,04 А.

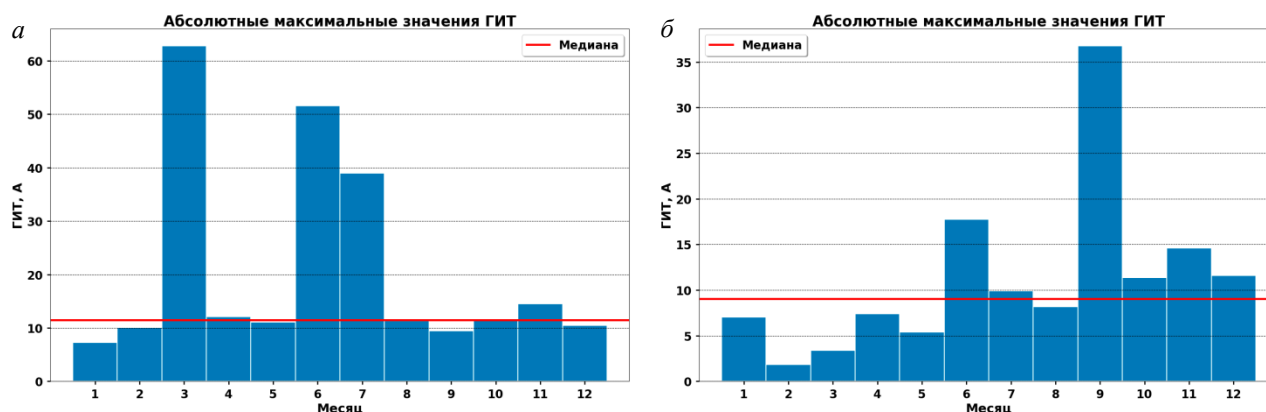


Рис. 8. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции VKH за 2013 (а) и 2014 гг. (б)

Fig. 8. Results of autotransformer neutral current classification at the VKH substation for 2013 (a) and 2014 (b)

Гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции VKH за 2015 г. представлена на рис. 9а. За этот период было зафиксировано два события в марте и сентябре, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток, имеющий сравнительно высокие значения. Величина классифицированных ГИТ составила 72,86 и 51,08 А соответственно. События в марте и сентябре 2015 г. совпадают со значениями ГИТ в табл. 2, что свидетельствует о корректности работы разработанной программы нейросетевой классификации. Средние величины ГИТ были зафиксированы в июне, ноябре и декабре 2015 г. и равнялись 17,83, 23,25 и 25,05 А соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год составило 17,24 А.

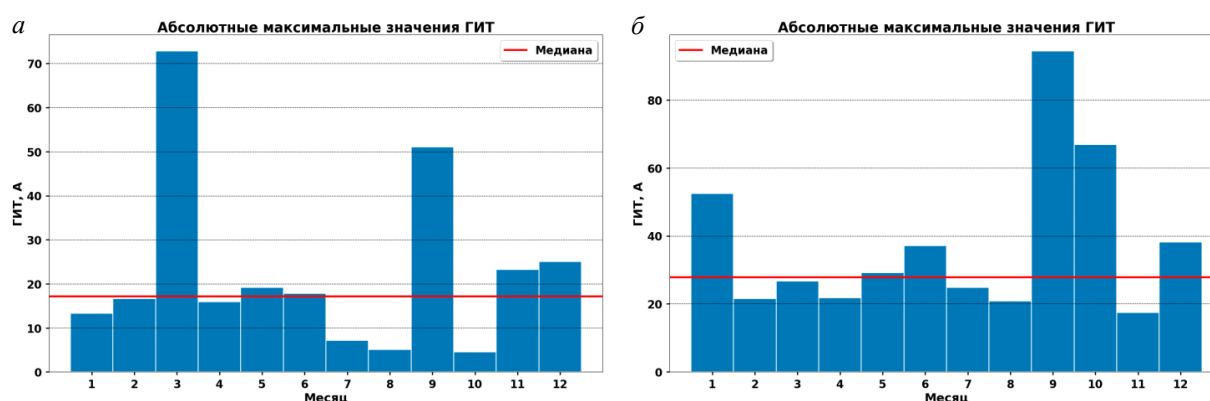


Рис. 9. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции VKH за 2015 (а) и 2016 гг. (б)

Fig. 9. Results of autotransformer neutral current classification at the VKH substation for 2015 (a) and 2016 (b)

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции VKH за 2016 г. представлена на рис. 9б. За этот год было зафиксировано пять событий в январе, июне, сентябре, октябре и декабре, когда в нейтрали автотрансформатора протекали сравнительно высокие значения квазипостоянного тока. Величина классифицированных ГИТ составила 52,47, 37,17, 94,38,

66,85 и 38,15 А соответственно. Событие в сентябре 2016 г. совпадает со значениями ГИТ в табл. 2, тем самым подтверждая правильность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Во все остальные месяцы значения ГИТ были средними, медианный показатель классифицированных ГИТ за год — 27,93 А.

Гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции ВКН за 2017 г. представлена на рис. 10а. За этот период было зафиксировано три события в марте, мае и сентябре, когда в нейтрали автотрансформатора фиксировали сравнительно высокие значения квазипостоянного тока. Величина классифицированных ГИТ составила 39,00, 42,31 и 92,26 А соответственно. Событие в сентябре 2017 г. совпадает со значениями ГИТ в табл. 2, тем самым подтверждая корректность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Средние показатели ГИТ — 21,33, 28,63, 29,06 и 31,93 А были зафиксированы в феврале, апреле, октябре и ноябре 2017 г. соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 24,98 А.

Столбчатая диаграмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции ВКН за 2018 г. изображена на рис. 10б. За этот год было зафиксировано три события в мае, октябре и ноябре, когда в нейтрали автотрансформатора наблюдали сравнительно высокие значения квазипостоянного тока. Величина классифицированных ГИТ составила 62,90, 35,33 и 36,15 А соответственно. Средние показатели ГИТ были зафиксированы во всех остальных месяцах, кроме января. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 21,45 А.

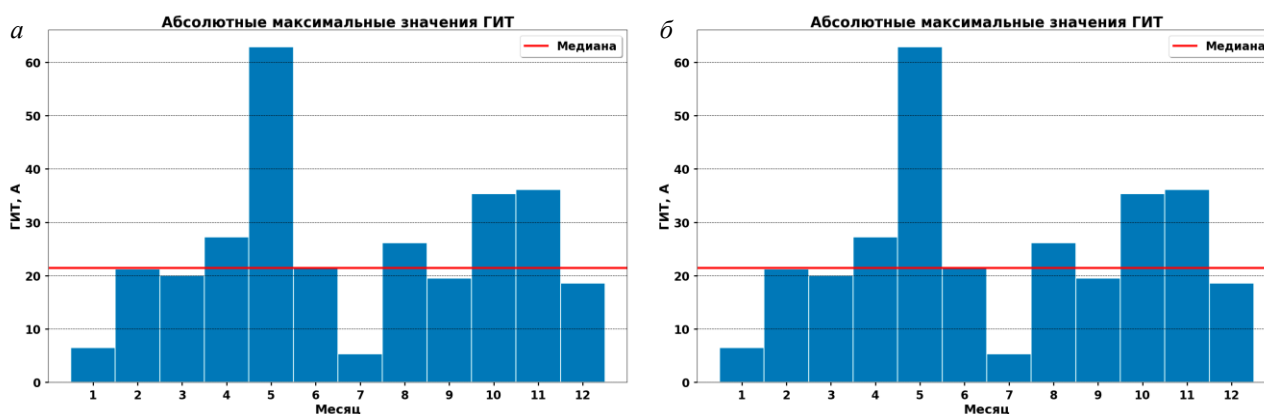


Рис. 10. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции ВКН за 2017 (а) и 2018 гг. (б)

Fig. 10. Results of autotransformer neutral current classification at the VKN substation for 2017 (a) and 2018 (b)

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции ВКН за 2019 г. представлена на рис. 11. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Средние величины ГИТ были зафиксированы в январе, феврале, августе и сентябре 2019 г. — 19,63, 27,86, 20,68 и 21,13 А соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 14,12 А.

Проведем анализ на второй подстанции ЛКН. Топологической особенностью этой точки регистрации является то, что отходящие и приходящие линии расположены в одном направлении. При условии пространственно однородного возмущения в геомагнитном поле втекающие и вытекающие квазипостоянные токи на подстанции будут компенсировать друг друга и сумма токов в узле будет стремиться к нулю и иметь малые значения. На рис. 12а изображена столбчатая диаграмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции ЛКН за 2011 г. Так как устройство системы мониторинга ГИТ было установлено лишь в конце июня 2011 г., то данные токов до этого месяца недоступны. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 0,40 А.

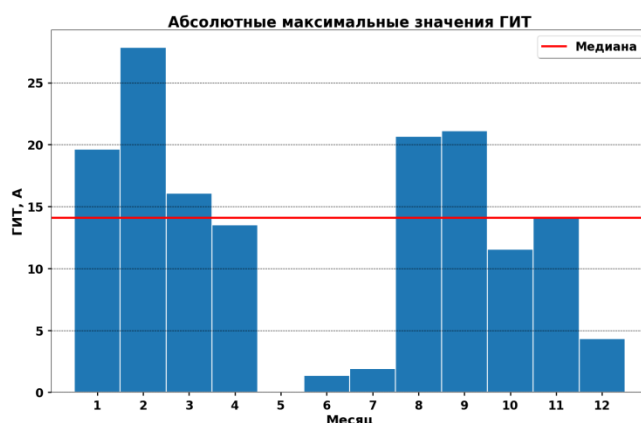


Рис. 11. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции VKH за 2019 г.
Fig. 11. Results of autotransformer neutral current classification at the VKH substation for 2019

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции LKH за 2012 г. представлена на рис. 12б. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Средняя величина ГИТ, равная 18,48 А, была зафиксирована в октябре 2012 г. Геомагнитные бури в июне и ноябре (см. табл. 2) не вызвали сильного отклика: в эти месяцы значения ГИТ составили 4,51 и 4,99 А соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 4,75 А.

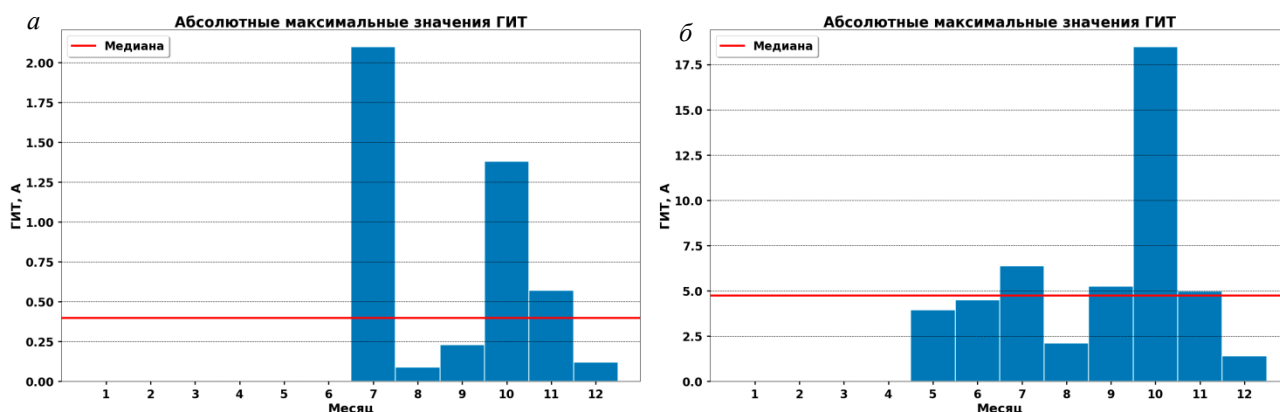


Рис. 12. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции LKH за 2011 (а) и 2012 гг. (б)

Fig. 12. Results of autotransformer neutral current classification at the LKH substation for 2011 (a) and 2012 (b)

Столбчатая диаграмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции LKH за 2013 г. изображена на рис. 13а. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Средняя величина ГИТ, равная 19,14 А, была зафиксирована в октябре 2013 г. Геомагнитные бури в марте и июне (см. табл. 2) не вызвали сильного отклика: в эти месяцы значения ГИТ составили 6,34 и 5,45 А соответственно. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 3,13 А. На рис. 13б представлена гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции LKH за 2014 г. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими показателями. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 1,93 А.

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции LKH за 2015 г. представлена на рис. 14а. За этот период было зафиксировано одно событие в сентябре, когда

в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Величина классифицированного ГИТ составила 54,57 А. Событие в сентябре 2015 г. совпадает со значениями ГИТ в табл. 2, тем самым подтверждая корректность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Геомагнитная буря в марте (см. табл. 2) не вызвала сильного отклика: в этом месяце значение ГИТ составило 6,14 А. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 3,29 А. На рис. 14б представлена гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции LKH за 2016 г. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток сравнительно высоких значений. Геомагнитная буря в сентябре (см. табл. 2) не вызвала сильного отклика: в этом месяце значение ГИТ составило 6,36 А. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 3,11 А.

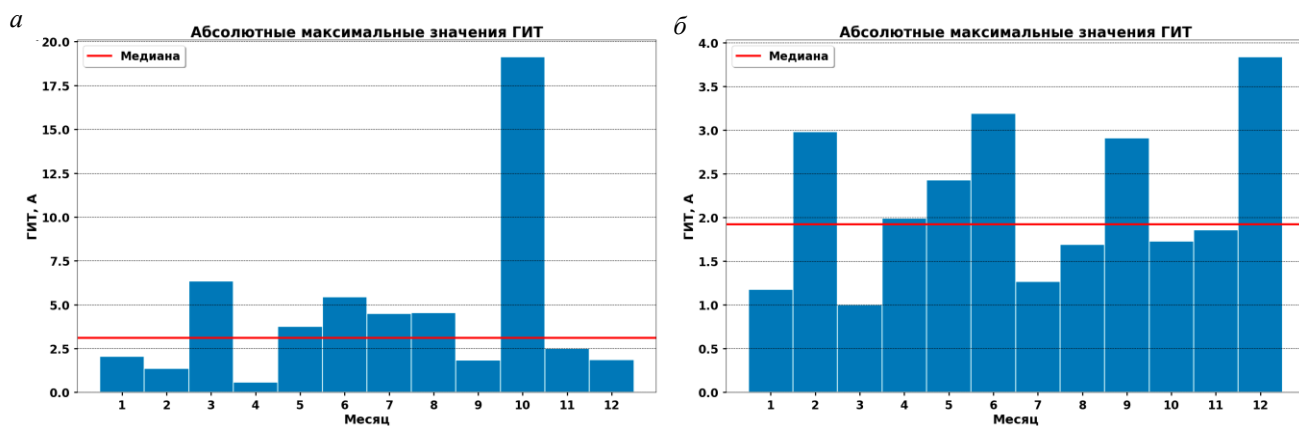


Рис. 13. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции LKH за 2013 (а) и 2014 гг. (б)

Fig. 13. Results of autotransformer neutral current classification at the LKH substation for 2013 (a) and 2014 (b)

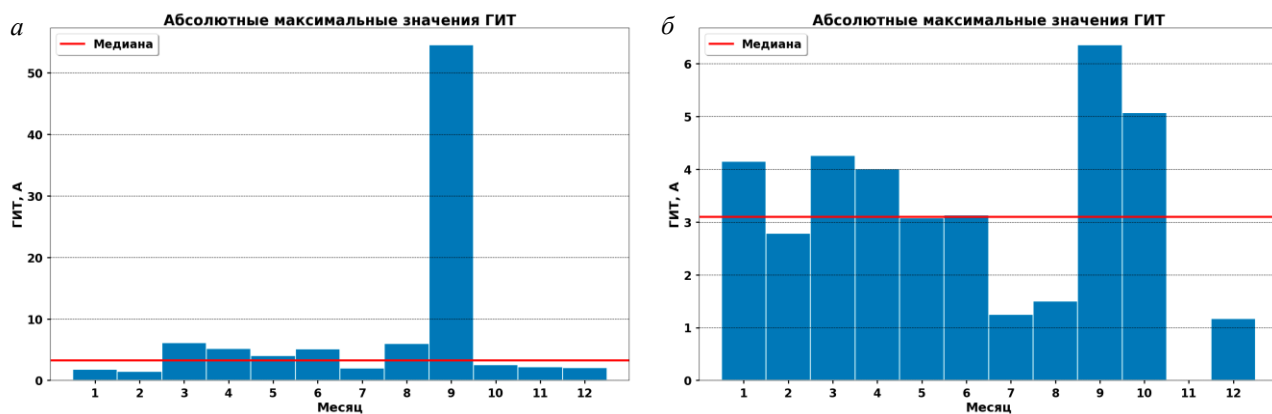


Рис. 14. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции LKH за 2015 (а) и 2016 гг. (б)

Fig. 14. Results of autotransformer neutral current classification at the LKH substation for 2015 (a) and 2016 (b)

Столбчатая диаграмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции LKH за 2017 г. изображена на рис. 15а. За этот год не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток сравнительно высоких значений. Средняя величина ГИТ, равная 31,52 А, была зафиксирована в сентябре 2017 г. Это событие совпадает со значениями ГИТ в табл. 2, тем самым подтверждается правильность работы разработанной программы нейросетевой классификации. Медианное значение классифицированных ГИТ за год составило 1,86 А.

На рис. 15б представлена гистограмма распределения максимальных значений ГИТ по модулю на подстанции LKH за 2018 г. С мая по конец года устройство регистрации ГИТ не работало. За доступный период не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Медианное значение классифицированных ГИТ за год равняется 0,33 А.

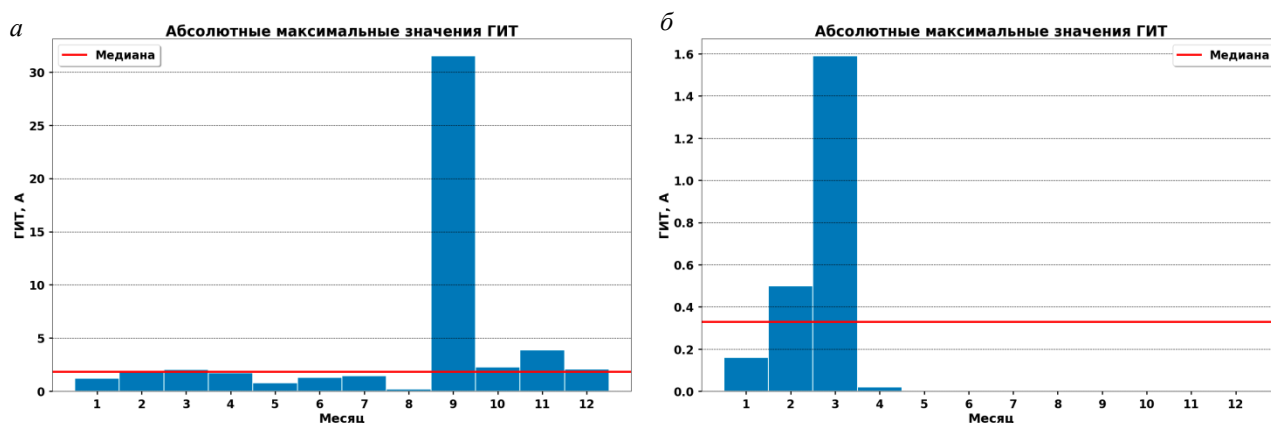


Рис. 15. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции LKH за 2017 (а) и 2018 гг. (б)

Fig. 15. Results of autotransformer neutral current classification at the LKH substation for 2017 (a) and 2018 (b)

Гистограмма распределения абсолютных максимальных значений ГИТ на подстанции LKH за 2019 г. представлена на рис. 16. С начала года по октябрь устройство регистрации ГИТ не работало. За доступный период не было зафиксировано событий, когда в нейтрали автотрансформатора протекал квазипостоянный ток со сравнительно высокими значениями. Медианный показатель классифицированных ГИТ за год равняется 5,07 А.



Рис. 16. Результаты классификации токов в нейтрали автотрансформатора на подстанции LKH за 2019 г.

Fig. 16. Results of autotransformer neutral current classification at the LKH substation for 2019

Заключение

Разработана программа для классификации ГИТ в нейтралях автотрансформаторов Кольско-Карельской магистральной электрической сети. В разработанной программе нейросетевой классификации ГИТ применяется предложенный метод автоматического анализа данных мониторинга геомагнитных возмущений в нейтрали автотрансформатора, основанный на НВП сигнала и СНС.

Для проверки правильности предсказаний классов разработанной программой был проведен тестовый анализ данных, которые не входили в обучающий и валидационный датасет (геомагнитная буря 10–11 мая 2024 г.). Программа верно классифицировала часы, во время которых в нейтрالي присутствовали квазипостоянные токи. Результаты программы сохраняются в виде двух файлов. Первый файл формата .txt содержит текстовые данные, второй файл с расширением .png представляет собой гистограмму распределения абсолютных максимальных значений ГИТ по часам.

Исследование квазипостоянных токов на двух подстанциях системы мониторинга (VKH и LKH) позволило сравнить различие в откликах энергетической системы в разных точках в период геомагнитной бури. Результаты автоматического анализа показали, что топология электрической сети оказывает сильное влияние на результирующие величины ГИТ, протекающие в нейтралах силовых автотрансформаторов. Так, многие геомагнитные бури, указанные в табл. 2, не вызвали протекания высоких величин ГИТ на подстанции LKH. Этот факт можно объяснить тем, что отходящие и приходящие линии на этой подстанции расположены в одном направлении, то есть втекающие и вытекающие ГИТ почти полностью компенсируют друг друга. Проведенный анализ показал, что разработанная программа нейросетевой классификации ГИТ достаточно точно определяет наличие квазипостоянных токов.

Список источников

1. Boteler D. H. Assessment of Geomagnetic Hazard to Power Systems in Canada // *Nat. Hazards*. 2001. Vol. 23, No. 2. P. 101–120.
2. Erinmez I. A., Kappenman J. G., Radasky W. A. Management of the geomagnetically induced current risks on the national grid company's electric power transmission system // *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.* 2002. Vol. 64, No. 5–6. P. 743–756.
3. Liu C. M., Liu L. G., Pirjola R. Geomagnetically induced currents in the high-voltage power grid in China // *IEEE Trans. Power Deliv.* 2009. Vol. 24, No. 4. P. 2368–2374.
4. Geomagnetically induced currents in the New Zealand power network / R. A. Marshall [et al.] // *Sp. Weather*. 2012. Vol. 10, No. 8. S08003.
5. Pirjola R. Effects of space weather on high-latitude ground systems // *Adv. Sp. Res.* 2005. Vol. 36, No. 12. P. 2231–2240.
6. Kappenman J. G. Geomagnetic Disturbances and Impacts upon Power System Operation // *Electric Power Generation, Transmission, and Distribution: The Electric Power Engineering Handbook*. CRC Press, 2018. P. 1–22.
7. Molinski T. S. Why utilities respect geomagnetically induced currents // *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.* 2002. Vol. 64, No. 16. P. 1765–1778.
8. Insight into impact of geomagnetically induced currents on power systems: Overview, challenges and mitigation / V. N. Rajput [et al.] // *Electr. Power Syst. Res.* 2021. Vol. 192. 106927.
9. A Colorful Blackout: The Havoc Caused by Auroral Electrojet Generated Magnetic Field Variations in 1989 / S. Guillon [et al.] // *IEEE Power Energy Mag.* 2016. Vol. 14, No. 6. P. 59–71.
10. Geomagnetic storm of 29–31 October 2003: Geomagnetically induced currents and their relation to problems in the Swedish high-voltage power transmission system / A. Pulkkinen [et al.] // *Sp. Weather*. 2005. Vol. 3, No. 8. S08C03.
11. A system for recording geomagnetically induced currents in neutrals of power autotransformers / M. B. Barannik [et al.] // *Instruments Exp. Tech.* 2012. Vol. 55, No. 1. P. 110–115.
12. Viljanen A. European Project to Improve Models of Geomagnetically Induced Currents // *Sp. Weather*. 2011. Vol. 9, No. 7. S07007.
13. Aksenovich T., Selivanov V. A Deep Learning Approach for the Automated Classification of Geomagnetically Induced Current Scalograms // *Appl. Sci.* 2024. Vol. 14, No. 2. P. 895.
14. The Mother's Day Geomagnetic Storm on 10 May 2024: Aurora Observations and Low Latitude Space Weather Effects in Mexico / J. A. Gonzalez-Esparza [et al.] // *Sp. Weather*. 2024. Vol. 22, No. 11. e2024SW004111.
15. Effects of the Geomagnetic Superstorms of 10–11 May 2024 and 7–11 October 2024 on the Ionosphere and Plasmasphere / V. Pierrard [et al.] // *Atmos.* 2025. Vol. 16, No. 3. P. 299.
16. The Mother's Day Solar Storm of 11 May 2024 and Its Effect on Earth's Radiation Belts / V. Pierrard [et al.] // *Universe*. 2024. Vol. 10, No. 10. 391.

References

1. Boteler D. H. Assessment of Geomagnetic Hazard to Power Systems in Canada. *Nat. Hazards*, 2001, Vol. 23, No. 2, pp. 101–120.
2. Erinmez I. A., Kappenman J. G., Radasky W. A. Management of the geomagnetically induced current risks on the national grid company's electric power transmission system. *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.*, 2002, Vol. 64, No. 5–6, pp. 743–756.
3. Liu C. M., Liu L. G., Pirjola R. Geomagnetically induced currents in the high-voltage power grid in China. *IEEE Trans. Power Deliv.*, 2009, Vol. 24, No. 4, pp. 2368–2374.
4. Marshall R. A., Dalzell M., Waters C. L., Goldthorpe P., Smith E. A. Geomagnetically induced currents in the New Zealand power network. *Sp. Weather*, 2012, Vol. 10, No. 8, S08003.
5. Pirjola R. Effects of space weather on high-latitude ground systems. *Adv. Sp. Res.*, 2005, Vol. 36, No. 12, pp. 2231–2240.
6. Kappenman J. G. Geomagnetic Disturbances and Impacts upon Power System Operation. *Electric Power Generation, Transmission, and Distribution: The Electric Power Engineering Handbook*. CRC Press, 2018, pp. 1–22.
7. Molinski T. S. Why utilities respect geomagnetically induced currents. *J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys.*, 2002, Vol. 64, No. 16, pp. 1765–1778.
8. Rajput V. N., Boteler D. H., Rana N., Saiyed M., Anjana S., Shah M. Insight into impact of geomagnetically induced currents on power systems: Overview, challenges and mitigation. *Electr. Power Syst. Res.*, 2021, Vol. 192, 106927.
9. Guillon S., Toner P., Gibson L., Boteler D. A Colorful Blackout: The Havoc Caused by Auroral Electrojet Generated Magnetic Field Variations in 1989. *IEEE Power Energy Mag.*, 2016, Vol. 14, No. 6, pp. 59–71.
10. Pulkkinen A., Lindahl S., Viljanen A., Pirjola R. Geomagnetic storm of 29–31 October 2003: Geomagnetically induced currents and their relation to problems in the Swedish high-voltage power transmission system. *Sp. Weather*, 2005, Vol. 3, No. 8, S08C03.
11. Barannik M. B., Danilin A. N., Kat'kalov Yu. V., Kolobov V. V., Sakharov Ya. A., Selivanov V. N. A system for recording geomagnetically induced currents in neutrals of power autotransformers. *Instruments Exp. Tech.*, 2012, Vol. 55, No. 1, pp. 110–115.
12. Viljanen A. European Project to Improve Models of Geomagnetically Induced Currents. *Sp. Weather*, 2011, Vol. 9, No. 7, S07007.
13. Aksenovich T., Selivanov V. A Deep Learning Approach for the Automated Classification of Geomagnetically Induced Current Scalograms. *Appl. Sci.*, 2024, Vol. 14, No. 2, 895.
14. Gonzalez-Esparza J. A., Sanchez-Garcia E., Sergeeva M., Corona-Romero P., Gonzalez-Mendez L. X., Valdes-Galicia J. F. The Mother's Day Geomagnetic Storm on 10 May 2024: Aurora Observations and Low Latitude Space Weather Effects in Mexico. *Sp. Weather*, 2024, Vol. 22, No. 11, e2024SW004111.
15. Pierrard V., Verhulst T. G. W., Chevalier J.-M., Bergeot N., Winant A. Effects of the Geomagnetic Superstorms of 10–11 May 2024 and 7–11 October 2024 on the Ionosphere and Plasmasphere. *Atmos.*, 2025, Vol. 16, No. 3, pp. 299.
16. Pierrard V., Winant A., Botek E., Bonhome de M. P. The Mother's Day Solar Storm of 11 May 2024 and Its Effect on Earth's Radiation Belts. *Universe*, 2024, Vol. 10, No. 10, pp. 391.

Информация об авторе

Т. В. Аксенович — младший научный сотрудник.

Information about the author

T. V. Aksenovich — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 03.06.2026; одобрена после рецензирования 10.06.2026; принята к публикации 10.06.2026.
The article was submitted 03.06.2026; approved after reviewing 10.06.2026; accepted for publication 10.06.2026.

Научная статья
УДК 620.92
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.012

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ПЕЧЕНГСКОГО МУНИЦИПАЛЬНОГО ОКРУГА

Николай Матвеевич Кузнецов¹, Сергей Игоревич Кривцов²

^{1–2}Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, Апатиты, Россия

¹n.kuznetsov@ksc.ru

²s.krivcov@ksc.ru

Аннотация

Рассматривается существующее положение в сфере производства, передачи и потребления тепловой энергии для целей теплоснабжения в Печенгском муниципальном округе. Определена структура выработки теплоэнергии котельными по видам топлива, структура тепловых нагрузок по группам потребителей поселка городского типа Никель и города Заполярный. Приведены показатели работы котельных, технические характеристики котлового оборудования основных котельных и тарифы на тепловую энергию в населенных пунктах округа. Для модернизации и развития систем теплоснабжения предлагается рассмотреть вопрос строительства мини-ТЭЦ с газотурбинными установками и строительства электрокотельных с использованием ветроустановок.

Ключевые слова:

Печенгский муниципальный округ, топливо, источники тепловой энергии, тепловые нагрузки, тарифы на тепловую энергию

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Центра физико-технических проблем энергетики Севера Кольского научного центра Российской академии наук (FMEZ-2025-0057).

Для цитирования:

Кузнецов Н. М., Кривцов С. И. Модернизация систем теплоснабжения Печенгского муниципального округа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 125–135. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.012

Original article

MODERNIZATION OF HEAT SUPPLY SYSTEMS OF THE PECHENGA MUNICIPAL DISTRICT

Nikolai M. Kuznetsov¹, Sergei I. Krivtsov²

^{1–2}Northern Energetics Research Centre of the KSC RAS, Apatity, Russia

¹n.kuznetsov@ksc.ru

²s.krivcov@ksc.ru

Abstract

The article examines the current situation in the sphere of production, transmission and consumption of thermal energy for heat supply purposes in the Pechenga municipal district. The structure of heat energy production by boiler houses by fuel type, the structure of heat loads by consumer groups of the urban-type settlement of Nikel and the city of Zapolyarny have been determined. The performance indicators of boiler houses in the district's populated areas, technical characteristics of boiler equipment of the main boiler houses, and tariffs for thermal energy in populated areas are given. To modernize and develop heat supply systems, it is proposed to consider the issue of building mini-CHP plants with gas turbine units and building electric boiler houses using wind turbines.

Keywords:

Pechenga municipal district, fuel, sources of thermal energy, thermal loads, tariffs for thermal energy

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the State Research Program of the Northern Energetics Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (FMEZ-2025-0057).

For citation:

Kuznetsov N. M., Krivtsov S. I. Modernization of heat supply systems of the Pechenga municipal district // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 125–135. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.012

Введение

В условиях энергетического перехода [1] важными направлениями развития энергоснабжающих систем являются: переход от принципов пассивного качественного управления к идеологии активного количественного регулирования отпуска энергии; разделение систем теплоснабжения, тепловых систем и источников на независимые контуры с помощью установки теплообменников, что позволяет обеспечивать регулирование температуры в помещениях и повысить надежность и качество теплоснабжения [2].

Условия развития теплоэнергетики в настоящее время изменились: значительно большее внимание уделяется экологическим проблемам, появляются перспективы строительства атомных станций малой мощности и мини-ТЭЦ с газотурбинными установками, развивается распределенная энергетика с использованием возобновляемых источников энергии, совершенствуется оборудование и инфраструктура в сфере производства, передачи и потребления энергии [3].

Важными задачами развития теплоснабжающих систем арктических территорий Российской Федерации являются преодоление транспортных и энергетических ограничений [4, 5], препятствующих повышению темпов экономического развития Арктики, стимулирование приоритетной разработки и внедрения энергосберегающих и энергоэффективных технологий, перевод отопительных котельных в удаленных северных регионах в режим когенерации [6].

Основными направлениями развития и модернизации теплоснабжающих систем в Мурманской области являются развитие энергетической инфраструктуры, замена оборудования мазутной и угольной теплогенерации на оборудование, использующее возобновляемые источники энергии [7, 8], электроэнергию [9] и биотопливо [10].

Целью данной статьи является анализ современного состояния систем теплоснабжения Печенгского муниципального округа для определения направлений их модернизации и повышения эффективности топливно-энергетических ресурсов.

Общие сведения

Территория Печенгского муниципального округа Мурманской области находится на границе между обширной материковой зоной и акваторией Баренцева моря, граничит с Финляндией и Норвегией.

Административным центром является поселок городского типа Никель. В состав муниципального округа входят: город Заполярный, поселки городского типа Никель и Печенга; населенные пункты Борисоглебский, Вайда-Губа, Корзуново, Лиинахамари, Луостари, Приречный, путевая Усадьба 9-й км железной дороги Луостари — Никель, Раякоски, Сальмиярви, Спутник, Цыпнаволок; железнодорожные станции Печенга, Титовка, Луостари. На территории округа имеются полезные ископаемые: месторождения сульфидной медно-никелевой руды, песчано-гравийных смесей, щебня, строительного и облицовочного камня, основными из которых являются медно-никелевые руды. Имеется развитая сеть транспортной инфраструктуры: автодороги федерального значения и железнодорожное сообщение Никель — Мурманск. Побережье Баренцева моря, международный природный заповедник Пасвик, разветвленная озерно-речная система открывают возможности для туризма, развития рыболовства и рыбоводства.

Климат. Территория округа относится к Атлантико-Арктической зоне умеренного климата. Усиление циклонической деятельности в зимнее время обуславливает преобладание теплых влажных воздушных масс из северных районов Атлантического океана. Летом повторяемость циклонов уменьшается, определяя прохладную погоду в северных районах. Это вызывает неустойчивую погоду, резкая смена которой происходит при переходе южного ветра к северному и обратно. Для территории округа характерны малые высоты солнца, наличие полярного дня и полярной ночи, преобладание облачной погоды. В течение года суммарная солнечная радиация при средних условиях облачности изменяется от нулевых значений (в полярную ночь) до наибольших (в июне, в период полярного дня).

Население. Численность населения, проживавшего на данной территории в 1989 г., составляла 59495 чел., в 2021 г. — 32053 чел.

Существующее положение в сфере производства, передачи и потребления тепловой энергии для целей теплоснабжения

Теплоснабжение. В качестве топлива на источниках генерации тепловой энергии Печенгского муниципального округа используют топочный мазут М-100, каменный уголь и электроэнергию (табл. 1).

Таблица 1

Показатели работы котельных в населенных пунктах округа
Boiler house performance indicators in the district's populated areas

Населенный пункт	Установленная мощность, Гкал/ч	Вид топлива	Расход топлива, т у. т.	Выработка тепловой энергии, Гкал
Заполярный	250,0	Мазут	46382,64	294071
Никель	188,08	Мазут	29681,64	162750
Печенга	50,04	Уголь	8186,6	36848,6
Луостари	34,376	Уголь	6283,7	23045,7
Спутник	14,709	Уголь	3922,1	18534,0
Лиинахамари	6,6	Уголь	1258,7	5423,6
Корзуново	2,464	Уголь	623,7	2281,3
Вайда-Губа	1,71	Уголь	322,9	1208,0
Раякоски	0,95	Электроэнергия	–	2682,37

Преобладающий вид используемого топлива в муниципальном образовании — мазут (78,69 %). Уголь на котельные населенных пунктов Печенгского муниципального округа доставляется автотранспортом с пунктов разгрузки вагонов каменного угля на железнодорожных станциях Печенга и Никель.

Зоны действия индивидуального теплоснабжения в Печенгском муниципальном округе сформированы в районах с индивидуальной малоэтажной жилой застройкой. Основными источниками тепла в таких домах служат дровяные печи (воздушное отопление) и электрообогревательные устройства. Имеются абоненты, отключенные от центрального теплоснабжения, с организацией в помещениях электрообогревательного оборудования.

К местным видам топлива относятся дрова, отходы лесопиления и пеллеты, они используются в качестве резервного топлива только на котельных населенного пункта Раякоски.

Источники тепловой энергии. В Печенгском муниципальном округе Мурманской области функционируют теплоснабжающие организации: ООО «ПромВоенСтрой», ООО «Теплонорд», КППЭС филиала «Кольский» ПАО «ТГК-1», ФГБУ «ЦЖКУ» Минобороны России, МУП «Тепловые сети» и муниципальное унитарное предприятие «Сети Никеля».

В эксплуатационную зону действия АО «МЭС» входит два источника тепловой энергии: 1) котельная ЭЦ-2 в пгт. Никель с присоединенными к ней сетями и 2) котельная в г. Заполярный. Зоной действия последнего является вся территория г. Заполярный, включающая и промплощадку АО «Кольская ГМК». Тепловые сети от котельной г. Заполярный до потребителей промплощадки принадлежат на праве собственности и обслуживаются теплосетевой организацией АО «Кольская ГМК», основными видами деятельности которой являются добыча и переработка полезных ископаемых. Тепловые сети от котельной до потребителей г. Заполярный обслуживаются МУП «Тепловые сети».

В эксплуатационную зону деятельности ООО «ПромВоенСтрой» входят источники тепловой энергии с присоединенными к ним тепловыми сетями в следующих населенных пунктах: Лиинахамари, Спутник, Печенга, Луостари. В эксплуатационную зону ООО «Теплонорд» входят источники тепловой энергии с присоединенными к ним тепловыми сетями в населенных пунктах Печенга, Луостари, Корзуново, а также на ж/д станции Печенга (19-й км). В эксплуатационную зону Каскад Пазских ГЭС филиал «Кольский» ПАО «ТГК-1» входят следующие источники тепловой энергии: котельные К-15 и М-4 в Раякоски. В эксплуатационную зону ФГБУ «ЦЖКУ» Минобороны России входят источники

тепловой энергии с присоединенными к ним тепловыми сетями в населенных пунктах Печенга, Вайда-Губа и Спутник, которые отапливают только объекты Минобороны России.

На котельных населенных пунктов Заполярный, Никель, Печенга и Спутник установлены баки-аккумуляторы резервного водоснабжения.

В составе централизованных систем теплоснабжения Печенгского муниципального округа работают 33 котельные (рис. 1). Структура выработки теплоэнергии представлена на рис. 2.



Рис. 1. Источники генерации тепловой энергии в Печенгском муниципальном округе
Fig. 1. Sources of thermal energy generation in the Pechenga municipal district

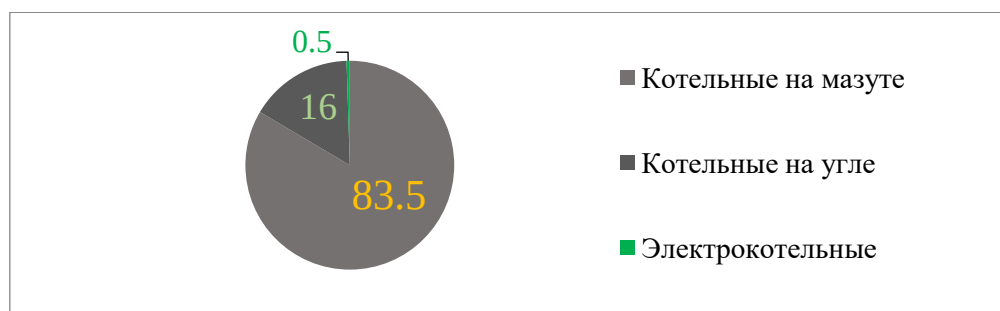


Рис. 2. Структура выработки теплоэнергии котельными, %
Fig. 2. Structure of heat energy production by boiler houses, %

Установленная мощность источников генерации тепловой энергии является избыточной. Кроме того, как отмечалось ранее, на территории Печенгского муниципального округа есть абоненты с индивидуальными квартирными источниками тепловой энергии.

Структура и технические характеристики основного оборудования котельных.

Котельная ЭЦ-2 пгт. Никель (АО «МЭС») введена в эксплуатацию в 1958 г., снабжает тепловой энергией абонентов промышленной площадки АО «Кольская ГМК» (в пгт. Никель). В качестве основного топлива на котельной используется высокосернистый топочный мазут марки М-100. Технические характеристики основного (котлового) оборудования котельной приведены в табл. 2.

На котельной ЭЦ-2 установлены 2 аккумуляторных бака резервного водоснабжения, каждый объемом по 1000 м³. На рис. 3 показана существующая зона действия котельной ЭЦ-2. Следует отметить, что максимальный фактический радиус теплоснабжения в системе (6,85 км) установлен по конечным потребителям, подключенным к тепловым сетям источника тепловой энергии. Радиус эффективного теплоснабжения котельной составляет 5,35 км. Суммарная тепловая нагрузка в зоне действия котельной в 2021 г. составляла 59,997 Гкал/ч, в 2023 г. уменьшилась на 14 %.

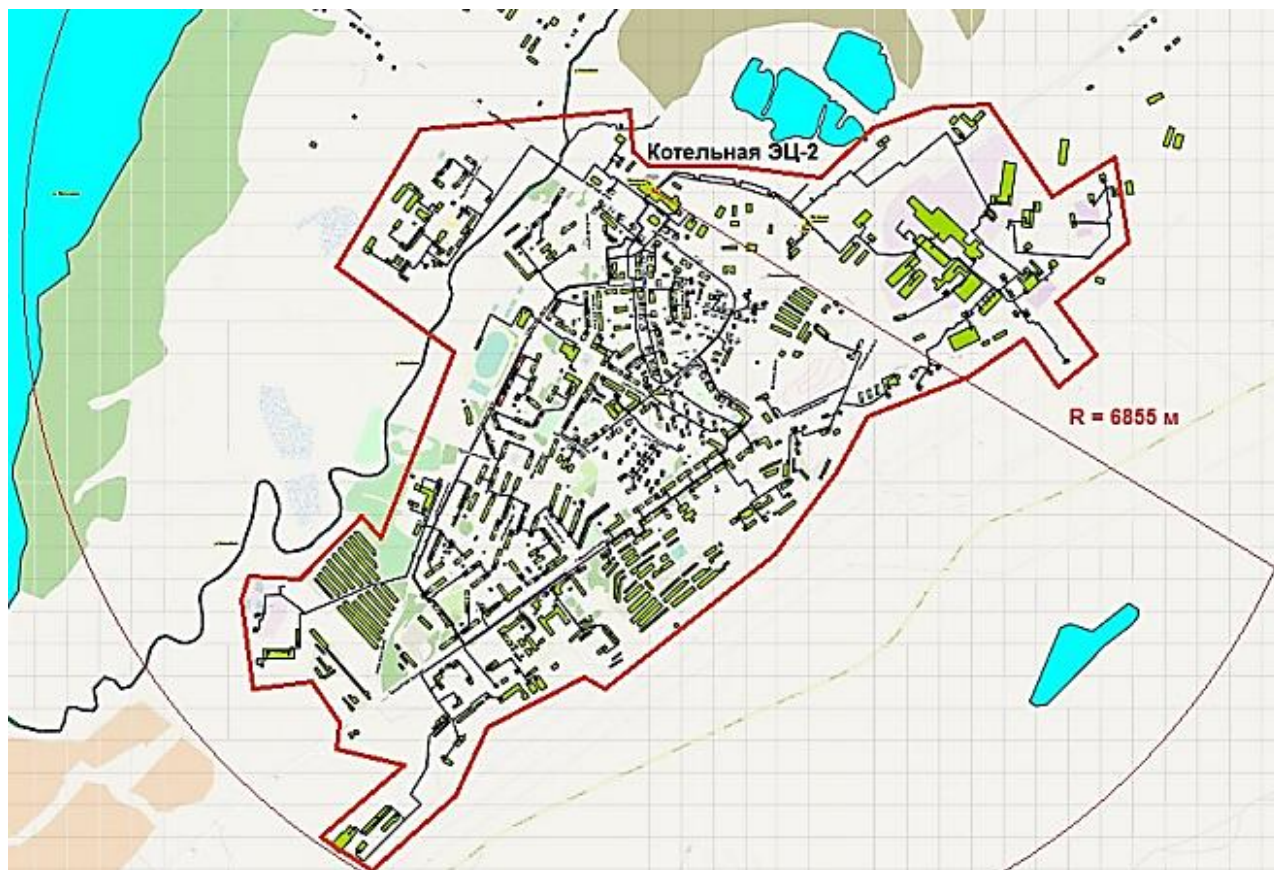


Рис. 3. Радиус действия котельной ЭЦ-2 [11]
Fig. 3. Radius of action of the boiler house EC-2 [11]

Котельная (ТЭЦ) г. Заполярный (АО «МЭС») работает в режиме котельной, производит тепловую энергию в виде пара и горячей воды для отпуска потребителям в самом городе и находящимся на территории промышленной площадки АО «Кольская ГМК».

Турбины ТЭЦ г. Заполярный установленной мощностью 18 МВт находятся в консервации с 2007 г. В качестве основного топлива на ТЭЦ используется высокосернистый топочный мазут марки М-100. Тепловые сети от котельной до потребителей промплощадки принадлежат на праве собственности и обслуживаются теплосетевой организацией АО «Кольская ГМК», основными видами деятельности которой являются добыча и переработка полезных ископаемых. Технические характеристики основного (котлового) оборудования котельной приведены в табл. 3.

На котельной г. Заполярный установлены 4 аккумуляторных бака, каждый объемом по 1000 м³.

Тепловые нагрузки по группам потребителей пгт. Никель и г. Заполярный показаны на рис. 4.

Регулирование отпуска теплоты осуществляется качественно, по расчетному температурному графику 95–70 °С. Присоединение потребителей к тепловым сетям непосредственное, без смешения

и без регуляторов расхода на вводах. Выбор такого температурного графика обусловлен преобладанием отопительной нагрузки и непосредственным присоединением абонентов к тепловым сетям.

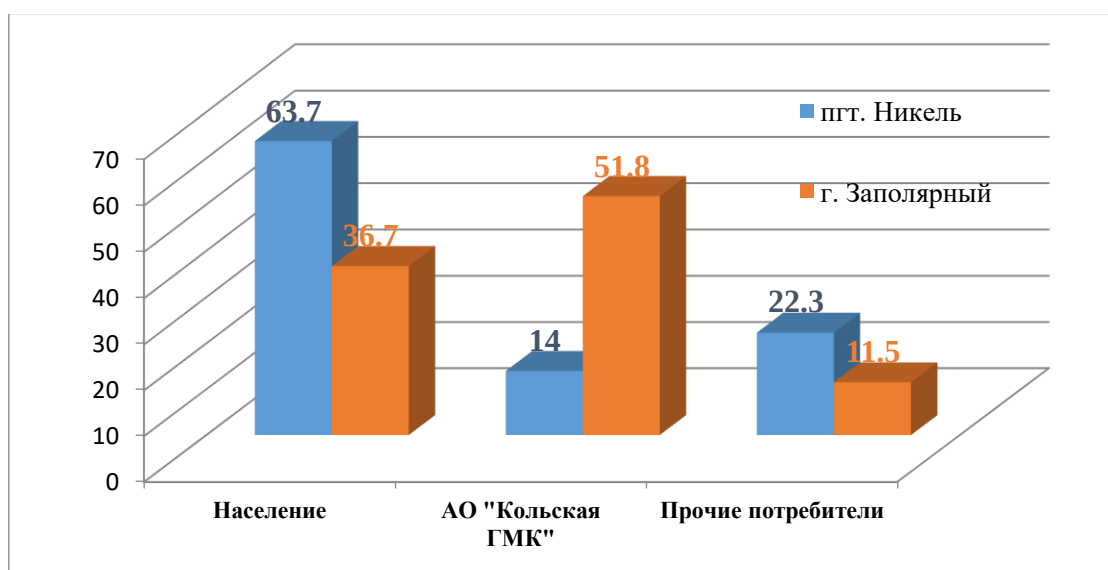


Рис. 4. Тепловые нагрузки по группам потребителей, %
Fig. 4. Thermal loads by consumer groups, %

Таблица 2

Технические характеристики котлов котельной ЭЦ-2 [11]
Technical characteristics of boilers of the boiler house EC-2 [11]

Тип котла	Количество	Год изготовления / ввода в эксплуатацию	Мощность котлов, Гкал/ч	УРУТ, кг у. т. / Гкал	КПД, %
ДЕ-25-14	1	2013/2014	11,28	161,61	88,4
ДКВ 6,5/13	1	1957/1959	4,1	—	—
ДКВ 6,5/13	1	1960/1962	4,1	188,22	79,5
ДКВ 10/13	1	1960/1961	6,2	183,15	78,0
ДКВ 10/13	1	1960/1961	6,2	184,57	77,4
ДКВ 10/13	1	1959/1961	6,2	177,91	80,3
ПТВМ-50	1	1965/1966	50	159,80	89,4
ПТВМ-50	1	1965/1967	50	159,57	89,53
КВГМ-50	1	1978/1980	50	164,21	87,0
Всего	9		188,08		

Котельные К-15 и М-4 н.п. Раякоски (Каскад Пазских ГЭС филиала «Кольский» ПАО «ТГК-1»). На предназначенной для отопления и горячего водоснабжения зданий котельной К-15 установлены два электрических и три дровяных котла. Система теплоснабжения четырехтрубная, закрытая. На котельной М-4 установлены три электрических и два дровяных котла (табл. 4). Отпуск тепловой энергии осуществляется на нужды отопления. Система теплоснабжения двухтрубная, закрытая. Все котлы введены в эксплуатацию в 1954 г.

Установленная мощность котлов, работающих на каменном угле, составляет от 0,08 до 1,29 Гкал/ч, КПД котлов — 42–82 %, период ввода в эксплуатацию — с 1978 по 2022 гг. Зоны действия электрокотельных К-15 и М-4 Раякоски показаны на рис. 5.

Таблица 3

Технические характеристики котлов котельной (ТЭЦ) г. Заполярный [11]
Technical characteristics of boilers of the boiler house (CHP) of the city of Zapolyarny [11]

Тип котла	Количество	Год изготовления / ввода в эксплуатацию	Мощность котлов, Гкал/ч	УРУТ, кг у. т. / Гкал	КПД, %
ГМ-50-1	1	1963/1964	30	174,65	81,8
ГМ-50-1	1	1963/1964	30	167,09	85,5
ГМ-50-1	1	1962/1965	30	175,72	81,3
ГМ-50-1	1	1973/1975	30	173,33	82,9
Е-50-40	1	1980/1981	30	–	–
ПТВМ-50-1	1	1967/1969	50	174,65	81,8
КВ-ГМ-50-150	1	1997/2000	50	172,74	82,7
Всего	7		250		

Срок эксплуатации 21 % котлов, установленных на котельных Печенгского муниципального округа, составляет более 40 лет (рис. 6).

Таблица 4

Структура и технические характеристики котлов котельных К-15 и М-4 [11]
Structure and technical characteristics of boilers of boiler houses K-15 and M-4 [11]

Тип котла	Марка котла	Теплопроизводительность котла, Гкал/ч	Вид топлива	Фактическая (располагаемая) мощность, Гкал/ч
Электрический	Локомо	0,3436	Электроэнергия	0,3436
	Локомо	0,3436	Электроэнергия	0,3436
Дровяной	Локомо	0,2291	Дрова	0,2291
	Локомо	0,2291	Дрова	0,2291
	Локомо	0,2291	Дрова	0,2291
Электрический	Локомо	0,0859	Электроэнергия	0,0859
	Локомо	0,0859	Электроэнергия	0,0859
	Локомо	0,0859	Электроэнергия	0,0859
Дровяной	Локомо	0,1286	Дрова	0,1286
	Локомо	0,1286	Дрова	0,1286

Тарифы на тепловую энергию. Основным фактором, влияющим на формирование тарифов на тепловую энергию для потребителей, является стоимость закупаемого топлива и материалов. На рис. 7 графически представлены сведения о тарифах по населенным пунктам на второе полугодие 2025 г., утвержденные постановлением Комитета по тарифному регулированию Мурманской области.

В целях утверждения единых тарифов для потребителей коммунальных услуг (населения) муниципального образования формирование тарифа на тепловую энергию производится по замыкающей цене, при которой в экономически обоснованных расходах теплоснабжающих организаций, действующих в пределах границ муниципального образования, учитываются также и затраты на приобретение тепловой энергии у других теплоснабжающих организаций. При этом основной целью осуществления регулирования конечных цен указанным способом является формирование стоимости коммунальных услуг по единой цене для потребителей тепловой энергии, подключенных к объектам теплоснабжения прочих теплоснабжающих организаций.



Рис. 5. Зоны действия электростанций н.п. Раякоски [11]
Fig. 5. Operating zones of electric boiler houses in the village of Rayakoski [11]

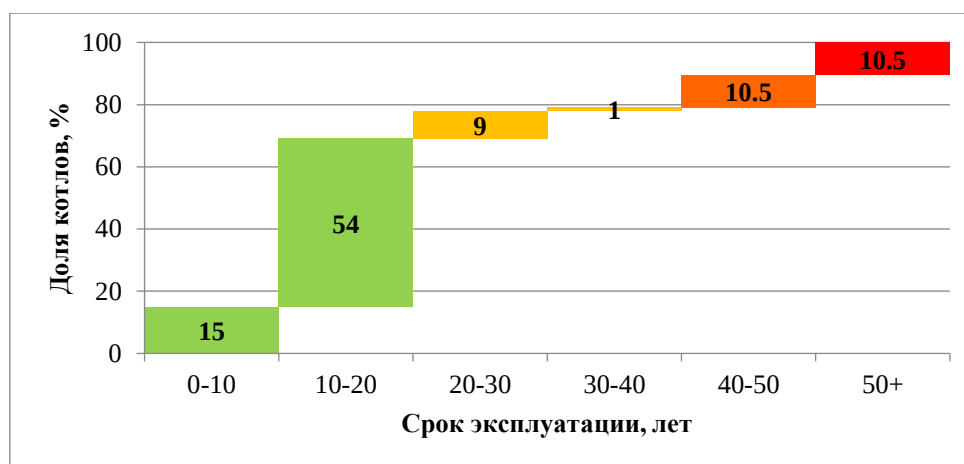


Рис. 6. Срок эксплуатации котлов на котельных
Fig. 6. Service life of boilers in boiler houses

Результаты и обсуждение

Анализ существующего положения в сфере производства, передачи и потребления тепловой энергии для целей теплоснабжения позволил выявить следующие проблемы в организации теплоснабжения муниципального округа:

- наличие открытых систем теплоснабжения;
- отсутствие приборов учета тепловой энергии;
- высокий уровень износа тепловых сетей;
- высокая себестоимость производства и передачи тепловой энергии потребителям.

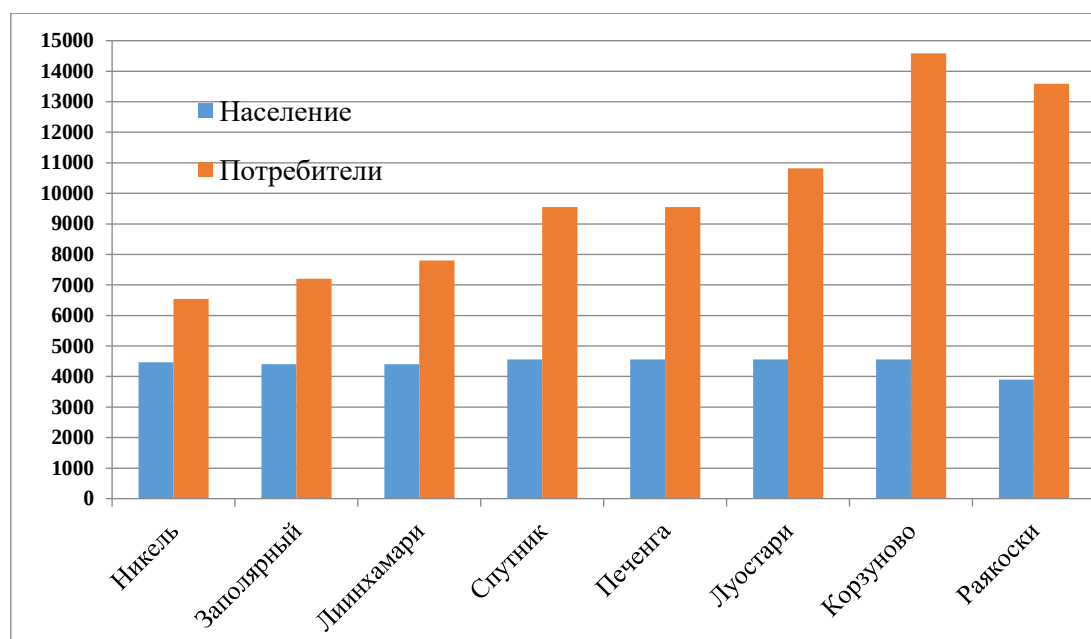


Рис. 7. Тарифы на тепловую энергию для населения и потребителей, руб/Гкал

Fig. 7. Tariffs for thermal energy for the population and consumers, rub/Gcal

Обеспечение тепловой энергией подключенных к системам централизованного теплоснабжения зданий до 2043 г. не изменится, обеспечение теплоэнергией районов индивидуальной малоэтажной застройки будет осуществляться электродотельными и автономными источниками, работающими на твердом топливе.

Программой развития газоснабжения и газификации Мурманской области магистральным газопроводом Волхов — Мурманск на период до 2030 г. предусматривается газификация котельных. Протяженность магистральной трубы газоснабжения составляет 1300 км. Строительство магистрального газопровода для Мурманской области позволит также охватить северные районы Республики Карелии, суммарное потребление газа в таком случае составит 8,6 млрд м³/год. Спрос Мурманской области составляет свыше 6 млрд м³ газа в год — 1,6 млрд м³ на перевод текущей генерации тепловой энергии и 4,5 млрд м³ для промышленности [12].

При переводе котельных на газ с реализацией мероприятий по строительству и реконструкции котельных и тепловых сетей в Печенгском муниципальном округе уменьшится расход топлива и стоимость производства тепловой энергии, повысится надежность системы теплоснабжения.

В Печенгском муниципальном округе планируется перевод потребителей тепловой энергии с открытой системы горячего водоснабжения на закрытые системы с установкой индивидуальных тепловых пунктов с сохранением существующей схемы присоединения систем отопления абонентов. Установка автоматизированных блочных тепловых пунктов позволит снизить расход теплоносителя на отопление и горячее водоснабжение, исключить перетопы в помещениях зданий, улучшить качество теплоснабжения потребителей, увеличить срок службы водогрейных котлов, уменьшить расход воды на подпитки теплосети.

Замена изношенных участков тепловых сетей позволит повысить надежность теплоснабжения, снизить вероятность возникновения аварийной ситуации, а также сократить потери тепловой энергии и теплоносителя в тепловых сетях.

В рамках комплексного инвестиционного проекта выполнено обоснование мероприятий по модернизации систем теплоснабжения:

- строительство новой угольной или электродотельной на новом месте, ближе к г. Заполярный, только для теплоснабжения потребителей города;

- строительство угольной котельной для пгт. Никель;
- реконструкция электрокотельных в Приречном и Раякоски с переводом на высокое напряжение;
- реконструкция котельных в Корзуново, Лиинхамари, Спутнике и Луостари.

Переход котельных муниципального округа с мазута на уголь экономически нецелесообразен, поскольку возрастают издержки в связи с необходимостью обеспечивать хранение нормативного запаса угля.

Возможность реализации инвестиционных проектов модернизации систем теплоснабжения (новое строительство или реконструкция) муниципального округа необходимо определять с учетом доступности доставки соответствующих видов энергоносителей, собственности на существующие объекты, оценки влияния на окружающую среду предлагаемых решений, бюджетной эффективности предлагаемых мероприятий.

Заключение

В качестве основного вида топлива на котельных округа используются: мазут, каменный уголь, электроэнергия. Преобладающим видом топлива в муниципальном образовании является мазут (более 75 %), доля расхода электроэнергии составляет 1,5 %. Тепловые нагрузки населением и объектами социальной сферы в пгт. Никель составляют 86 %, в г. Заполярный — 48,2 %.

Перевод источников теплоснабжения с угля и мазута на электроэнергию позволит значительно сократить загрязнение атмосферного воздуха продуктами сгорания органического топлива. Перевод электрических котельных на расчеты по высокому уровню напряжения позволит снизить издержки теплоснабжающих организаций на производство и передачу тепловой энергии и уменьшить тариф на тепловую энергию для потребителей.

С целью уменьшения дотирования теплоснабжения населения и объектов бюджетной сферы при газификации Мурманской области необходимо рассмотреть варианты строительства мини-ТЭЦ и электрокотельных с использованием ветроустановок.

Список источников

1. Холкин Д., Чаусов И. Новая формула энергетического перехода // Энергетическая политика. 2020. № 12 (154). С. 40–53. doi:10.46920/2409-5516_2020_12154_40
2. Стенников В. Устойчивое развитие энергетики: тенденции и вызовы // Энергетическая политика. 2023. № 2 (180). С. 32–39. doi:10.46920/2409-5516_2023_2180_32
3. Прогноз развития энергетики мира и России 2024 / под ред. А. А. Макарова [и др.]. М.: ИНЭИ РАН, 2024. 208 с.
4. Лексин В. Н., Порфирьев Б. Н. Переосвоение российской Арктики как предмет системного исследования и государственного программно-целевого управления: вопросы методологии // Экономика региона. 2015. № 4. С. 9–20. doi:10.17059/2015-4-1
5. Nalivaychenko E., Volkov A., Tishkov S. Fuel and energy complex of the Arctic zone of Russia and its transport infrastructure // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 918. 012238. doi:10.1088/1757-899X/918/1/012238
6. Губий Е. В. Оценка эффективности когенерационных энергоустановок в Арктике и северных регионах России // Арктика и Север. 2025. № 58. С. 23–37. doi:10.37482/issn2221-2698.2025.58.23
7. Коновалова О. Е., Кузнецов Н. М. Возобновляемые источники энергии в Мурманской области // Промышленная энергетика. 2018. № 9. С. 51–56.
8. Солнечная энергетика для энергоснабжения удалённых потребителей в Арктической зоне / И. Е. Кириллов [и др.] // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2025. Т. 27, № 1. С. 48–58. doi:10.30724/1998-9903-2025-27-1-48-58
9. Кузнецов Н. М., Лазарев Н. И. Экологические и экономические аспекты использования электроэнергии для теплоснабжения в Мурманской области // Энергобезопасность и энергосбережение. 2023. № 6. С. 45–50.
10. Кузнецов Н. М., Морозов И. Н. Современное состояние топливно-энергетического комплекса Мурманской области // Современные наукоемкие технологии. 2023. № 6. С. 56–61. doi:10.17513/snt.39631
11. Схема теплоснабжения Печенгского муниципального округа Мурманской области на период до 2043 года. Обосновывающие материалы. Т. 1. Красноярск, 2024. 268 с.
12. Прогнозный топливно-энергетический баланс Мурманской области до 2030 года. URL: <https://minenergo.gov-murman.ru/documents/npa/tek/reg/> (дата обращения: 16.04.2025).

References

1. Kholkin D., Chaurov I. Novaya formula energeticheskogo perekhoda [The new formula of energy transition]. *Energeticheskaya politika* [Energy policy], 2020, No. 12 (154), pp. 40–53. doi:10.46920/2409-5516_2020_12154_40 (In Russ.).
2. Stennikov V. Ustoychivoe razvitie energetiki: tendentsii i vyzovy [Sustainable energy development: trends and challenges]. *Energeticheskaya politika* [Energy policy], 2023, No. 2 (180), pp. 32–39. doi:10.46920/2409-5516_2023_2180_32 (In Russ.).
3. *Prognoz razvitiya energetiki mira i Rossii 2024* [World and Russian energy development forecast 2024]. Moscow, ERI RAS, 2024, 208 p. (In Russ.).
4. Leksin V. N., Porfiryev B. N. Pereosvoenie rossiyskoy Arktiki kak predmet sistemnogo issledovaniya i gosudarstvennogo programmno-tselevogo upravleniya: voprosy metodologii [Redevelopment of the Arctic area of Russia as an objective of systems research and special-purpose program management methodological issues]. *Ekonomika regiona* [Economy of region], 2015, No. 4, pp. 9–20. doi:10.17059/2015-4-1 (In Russ.).
5. Nalivaychenko E., Volkov A., Tishkov S. Fuel and energy complex of the Arctic zone of Russia and its transport infrastructure. IOP Conference Series, Materials Science and Engineering, 2020, Vol. 918, 012238. doi:10.1088/1757-899X/918/1/012238.
6. Gubiy E. V. Otsenka effektivnosti kogeneratsionnykh energoustanovok v Arktike i severnykh regionakh Rossii [Assessing the efficiency of cogeneration power plants in the Arctic and northern regions of Russia]. *Arktika i Sever* [The Arctic and the North], 2025, No. 58, pp. 23–37. doi:10.37482/issn2221-2698.2025.58.23 (In Russ.).
7. Konovalova O. E., Kuznetsov N. M. Vozobnovlyayemye istochniki energii v Murmanskoy oblasti [Renewable energy sources in the Murmansk region]. *Promyshlennaya energetika* [Industrial energy], 2018, No. 9, pp. 51–56. (In Russ.).
8. Kirillov I. E., Kuznetsov N. M., Lazarev N. I., Morozov I. N. Solnechnaya energetika dlya energosnabzheniya udalennykh potrebiteley v Arkticheskoy zone [Solar energy for power supply of remote consumers in the Arctic zone]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Problemy energetiki* [Proceedings of higher educational institutions. Power engineering problems], 2025, Vol. 27, No. 1, pp. 48–58. doi:10.30724/1998-9903-2025-27-1-48-58 (In Russ.).
9. Kuznetsov N. M., Lazarev N. I. Ekologicheskie i ekonomicheskie aspekty ispol'zovaniya elektroenergii dlya teplosnabzheniya v Murmanskoy oblasti [Environmental and economic aspects of using electricity for heat supply in the Murmansk region]. *Energobezopasnost' i energosberezhenie* [Energy safety and energy economy], 2023, No. 6, pp. 45–50. (In Russ.).
10. Kuznetsov N. M., Morozov I. N. Sovremennoe sostoyanie toplivno-energeticheskogo kompleksa Murmanskoy oblasti [Current state of the fuel and energy complex of the Murmansk region]. *Sovremennye naukovomkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2023, No. 6, pp. 56–61. doi:10.17513/snt.39631 (In Russ.).
11. *Skhema teplosnabzheniya Pechengskogo munitsipal'nogo okruga Murmanskoy oblasti na period do 2043 goda. Obosnovyuyushchie materialy* [Heat supply scheme of the Pechenga municipal district of the Murmansk region for the period up to 2043. Supporting materials.]. Krasnoyarsk, 2024, Vol. 1, 268 p.
12. *Prognoznyy toplivno-energeticheskiy balans Murmanskoy oblasti do 2030 goda* [Projected fuel and energy balance of the Murmansk region until 2030]. (In Russ.). Available at: <https://minenergo.gov-murman.ru/documents/npa/tek/reg/> (accessed 16.04.2025).

Информация об авторах

Н. М. Кузнецов — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
С. И. Кривцов — инженер.

Information about the authors

N. M. Kuznetsov — PhD (Engineering), Head of Laboratory;
S. I. Krivtsov — Engineer.

Статья поступила в редакцию 03.06.2026; одобрена после рецензирования 10.06.2026; принята к публикации 10.06.2026.
The article was submitted 03.06.2026; approved after reviewing 10.06.2026; accepted for publication 10.06.2026.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИНФОРМАТИКА

Научная статья
УДК 004.891.2
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.013

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В ПРОКАТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ*

Владимир Сергеевич Солод¹, Олег Анатольевич Бутов²✉

^{1,2}Институт проблем искусственного интеллекта, Донецк, ДНР, Россия

²boa.ipai@mail.ru

Аннотация

В процессе производства стальной арматуры применяется термическое упрочнение, такой процесс называют многостадийным ускоренным прямоточным охлаждением водой сортового проката, комбинированным с выравниванием температуры по сечению на воздухе. Реализован он как участок ускоренного охлаждения, расположенный за чистовой клетью стана и состоящий из набора автономных секций, конструкция которых обеспечивает возможность ввода каждой из них командой, поданной извне (с пульта). Для определения необходимого параметра (давления воды) в каждой из секций и создана модель предсказания целевых переменных, обеспечивающих это. При создании модели после анализа набора данных были сформированы новые категориальные признаки, выбраны наиболее значимые для нас (инженерия признаков). Проведена предобработка и балансировка. После оптимизации гиперпараметров выбраны лучшие для нашей модели предсказания. Полученная модель дала хорошие результаты для такого набора данных.

Ключевые слова:

арматурный профиль, прокатный стан, математическая модель, ускоренное охлаждение, термоустановка, термоупрочнение, модель предсказания, дерево принятия решений, новые признаки, нормализация и балансировка данных, оптимизация гиперпараметров, оценка модели

Для цитирования:

Солод В. С., Бутов О. А. Применение алгоритмов машинного обучения в прокатном производстве стальной арматуры // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 136–146. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.013

INFORMATION TECHNOLOGY AND COMPUTER SCIENCE

Original article

APPLICATION OF MACHINE LEARNING ALGORITHMS IN THE ROLLING PRODUCTION OF STEEL REBAR

Vladimir S. Solod¹, Oleg A. Butov²

^{1,2}Institute for Artificial Intelligence Problems Donetsk, DPR, Russia

²boa.ipai@mail.ru

Abstract

In the production process of steel reinforcement, thermal hardening is used, such a process is called multi-stage accelerated direct-flow cooling of rolled products with water, combined with cross-sectional temperature equalization in air. It is implemented as an accelerated cooling section located behind the finishing mill and consisting of a set of autonomous sections. Their design allows each of them to be entered with a command from the outside (from the remote control). To determine the required parameter (water pressure) in each of the sections, a model has been created to predict the target variables that ensure this. When creating the model, after analyzing the dataset, new categorical features were created, and the most significant ones were selected for us (feature engineering). Preprocessing and balancing has been performed. After optimizing the hyperparameters, the best predictions for our model are selected. The resulting model gave good results for such a dataset.

* Суть работы заключается в создании модели предсказания целевых переменных для ее дальнейшего использования в технологическом процессе проката и применении при создании цифрового двойника прокатного стана.

Keywords:

reinforcement profile, rolling mill, mathematical model, accelerated cooling, thermal installation, thermal hardening, prediction model, decision tree, new features, normalization and balancing of data, hyperparameter optimization, model evaluation

For citation:

Solod V. S., Butov O. A. Application of machine learning algorithms in the rolling production of steel rebar // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 136–146. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.013

Введение

В современном мире создание цифровых двойников процесса производства становится ключевым элементом повышения эффективности, предсказательного анализа и оптимизации всех этапов жизненного цикла продукции. Это позволяет в реальном времени моделировать, анализировать и управлять производственными процессами, снижая издержки, минимизируя риски и повышая качество выпускаемой продукции.

Актуальность задачи предсказательного анализа в прокатном производстве стальной арматуры обусловлена тем, что даже незначительные отклонения в технологических параметрах (таких как температура, скорость прокатки, химический состав или механические свойства) могут привести к возникновению брака, перерасходу ресурсов и незапланированным остановкам оборудования. Поскольку арматура является массовым и ответственным продуктом, применяемым в строительстве и инфраструктурных проектах, особенно важно обеспечить стабильность ее характеристик.

Предсказательный анализ позволяет:

- выявлять аномалии в параметрах прокатки в режиме реального времени, предотвращая отказы;
- прогнозировать механические свойства конечного продукта, пределы текучести и прочности, относительное удлинение [1], основываясь на данных о химическом составе стали, скорости и температуре прокатки;
- оптимизировать химические составы сталей [2] и режимы прокатки с целью снижения затрат на водо- и энергоресурсы;
- избегать продукции, не соответствующей стандартам [1].

Процесс ускоренного охлаждения проката подвергался подробному исследованию в линии сортовых станков Магнитогорского металлургического комбината [3], Донецкого металлургического завода [4–6], мелкосортном стане 250 завода «Криворожсталь» [7] и др.

Ключевой проблемой, возникающей при построении модели формирования механических свойств проката при термическом упрочнении, является большое количество факторов, влияющих на конечные параметры, недостаточно изученный процесс формирования микроструктуры металла и его физико-механических характеристик. Основным фактором является класс прочности арматуры, который определяет время и интенсивность охлаждения, в свою очередь зависящие от массивности профиля, температуры начала охлаждения, химического состава стали.

Решению задачи построения математической модели процесса термического упрочнения арматурной стали посвящена работа [8]. Предложен следующий вариант сочетания физических и эмпирических (статистических) компонентов модели [9]:

1. На основании данных решения нестационарного уравнения теплопроводности для цилиндра при граничных условиях, определяемых гидродинамическими параметрами охлаждающей воды [10], строятся кривые изменения температуры во времени для конечного числа элементарных слоев поперечного сечения профиля.
2. С использованием модели изотермических C-диаграмм [11] и принципа аддитивности анализируется процесс превращения при заданных переменных условиях охлаждения в каждом слое.
3. На основании данных о долевого фазовом составе структуре в каждом слое производится определение интегральных долевого характеристик компонент структуры.
4. Исходя из предположения о механических свойствах каждой структурной составляющей, полученных статистической обработкой заводских данных производится вычисление интегральных механических характеристик всего поперечного сечения профиля.

Наличие описанной выше модели позволяет осуществить разработку системы для оптимизации процесса термического упрочнения арматурной стали на основе машинного обучения. Процесс обучения,

требующий в обычных условиях проведения дорогостоящего широкого производственного эксперимента для получения обучающего набора данных, заменяется расчетом по разработанной модели на основе фундаментальных знаний и статистических зависимостей.

В основной части статьи приводится постановка задачи, структурная схема архитектур моделей, анализ набора данных и его предобработка, процесс создания новых дополнительных признаков с целью использования их при разработке модели предсказания. Представлены результаты и метрики.

1. Набор обрабатываемых данных и постановка задачи

В качестве объекта моделирования принята технология многостадийного ускоренного охлаждения водой, скомбинированного с выравниванием температуры металла на воздухе.

Устройство ускоренного охлаждения состоит из 6 автономных секций длиной 4,5 м с индивидуальным подводом охлаждающей воды в камеры охлаждения, установленные с разрывом для сброса нагретой воды [8]. Для варьирования временем охлаждения первая секция может устанавливаться в коротком и длинном исполнении камеры.

Результаты моделирования с помощью простой нейросетевой модели на основе полносвязного перцептрона процесса ускоренного охлаждения арматурного проката показали, что приемлемое решение в связи с малой точностью прогноза получить не удалось. Область определения задачи имеет неоднородные несбалансированные данные и нерегулярную форму, которая сложно поддается описанию линейной регрессионной моделью. Наличие ряда ограничений процесса усложняет задачу обучения, решение получается малоинформативным, так как не отражает соответствие ограничениям [8]. Все это и явилось постановкой задачи для данного исследования.

Таблица 1

Фрагмент набора данных для создания моделей
A fragment of the dataset for creating models

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Y1	Y2	Y3	Y4
10	10,00	1080	0,16	0,60	0,06	451,27	0	1	22	22
12	12,00	1070	0,17	0,60	0,06	435,00	0	2	26	14
14	12,90	1080	0,09	1,37	0,37	436,29	1	2	32	13
16	11,50	1038	0,22	0,63	0,15	413,99	1	2	28	12
18	9,00	1045	0,16	0,60	0,06	418,21	1	3	46	13
20	14,20	1080	0,16	0,60	0,06	435,20	1	4	67	22
22	9,50	1050	0,35	0,90	0,50	621,00	1	5	102	22
25	9,00	1060	0,16	0,60	0,06	451,00	1	4	122	22
28	7,00	995	0,35	1,20	0,50	897,00	1	4	88	22
32	5,00	1000	0,16	0,60	0,06	415,00	1	4	79	22

При разработке модели предсказания для экспертной системы оптимизации процесса охлаждения водой используются следующие входные (X) и выходные (Y) переменные:

X1 — условный диаметр проката (номер арматуры);

X2 — скорость металла на выходе из стана (скорость прокатки);

X3 — температура поверхности профиля на выходе из чистовой клетки прокатного стана (температура прокатки);

X4, X5, X6 — основные элементы химического состава стали, влияющие на механические свойства (C%, Mn%, Si% соответственно);

X7 — целевой условный предел текучести холодного металла (определяет класс арматуры);

Y1 — признак длины первой секции (1 — длинная, 0 — короткая);

Y2 — количество N включенных секций, шт.;

Y3 — суммарное давление P на включенных N секциях, атм.;

Y4 — давление P на первой секции, атм.

Для моделирования использовались четыре набора данных, в каждой строке которых размещены эмпирически полученные значения входных (X) и выходных (Y) переменных:

- *первый набор*, имеющий 187 строк и включающий все типы арматуры (X1) для тренировки и валидации;
- *второй набор*, имеющий 10 строк и включающий все типы арматуры (X1) для тестирования;
- *третий набор*, имеющий 56 строк и включающий два типа арматуры 10 и 12 (X1);
- *четвертый набор*, насчитывающий 8 строк наборов данных для окончательной оценки предсказания модели.

В табл. 1 показан пример структуры примененных данных.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является разработка комплексной модели предсказания, предназначенной для прогнозирования характеристик секций в процессе проката арматуры, на основе совокупности технологических и физико-химических параметров.

В рамках задачи необходимо построить интеллектуальную систему прогнозирования целевых параметров Y1–Y4, для чего потребовалось решить следующие подзадачи:

1. Разработка классификационной модели для бинарного признака Y1 с использованием ансамбля моделей на основе деревьев принятия решений, таких как CatBoost, XGBoost, Random Forest [12], и последующей метамодели классификации (обученной на выходных данных базовых моделей, а не на необработанных данных) на основе логистической регрессии [13, 14].
2. Построение трех регрессионных моделей для прогнозирования Y2, Y3 и Y4, учитывающих как исходные физико-химические и технологические параметры (X1–X7), так и предсказанное значение Y1 в качестве дополнительного признака [15–17].
3. Конструирование новых признаков (инженерия признаков), которое включает построение нелинейных и взаимодействующих признаков (произведения, логарифмы, отношения), бинарные индикаторы (например, малый диаметр $X1 \leq 12$), преобразование уникальных категориальных данных в отдельный бинарный признак (one-hot кодирование) по уникальным значениям X1, добавление доменно-специфичных признаков, отражающих взаимодействие технологических режимов и структуры секций [18–20].
4. Нормализация и балансировка данных, включая масштабирование признаков и коррекцию несбалансированного класса Y1, с использованием ADASYN и RandomUndersampling [21, 22].
5. Оптимизация гиперпараметров моделей с использованием библиотеки Optuna на основе кросс-валидации и нескольких метрик (F1, balanced accuracy, RMSE, MAE) [23, 24].
6. Оценка обобщающей способности модели на независимых контрольных выборках, включая визуализацию ошибок (матрицы ошибок, процентные отклонения, SHAP-анализ важности признаков) [25, 26].

Результатом решения задачи станет модуль прогнозирования, использующий лучшие гиперпараметры и сконструированные дополнительные признаки, способный оценивать типы секций и связанные с ними давления на этапе прокатки, что обеспечит повышение точности управления процессом, снижение производственного брака и создание базы для интеллектуального цифрового двойника технологической линии.

2. Архитектура модели, ее описание

Исходя из постановки задачи принята архитектура, схема которой приведена на рисунке.

Краткое описание работы представленных на схеме модулей:

- **кросс-валидации**, который контролирует процесс разделения первого набора данных (имеет 187 строк и включает все типы арматуры (X1), фрагмент которого представлен в табл. 1), на обучающие (80 % данных) и валидационные (20 % данных) составляющие, 5 раз меняя их поочередно, при этом каждый поднабор используется как валидационный ровно 1 раз, а оставшиеся четыре — для обучения, а также направляет данные и метки в соответствующие компоненты архитектуры на каждом этапе;
- **нормализации, балансировки и обучения**, где данные нормализуются с помощью StandardScaler (центровка на 0 и масштабирование до единичной дисперсии) и применяются методы балансировки,

которые генерируют новые синтетические точки для миноритарного класса (ADASYN) и случайным образом удаляют избыточные примеры мажоритарного класса (Random Undersampling), здесь же происходит обучение моделей с учетом текущего этапа кросс-валидации;

- **инженерии признаков**, где создаются дополнительные признаки на основе исходных данных, для чего используются операции логарифмирования, умножения признаков, бинарные индикаторы, преобразование уникальных категориальных данных в отдельный бинарный признак (one-hot кодирование) и доменно-специфические признаки с целью обогащения их более сложными зависимостями;

- **классификации**, использующий ансамбль моделей деревьев решений CatBoost, XGBoost, Random Forest, выходы которых подаются в метамодель (логистическую регрессию), выступающую финальным классификатором, а предсказанное значение Y_1 используется, в свою очередь, как дополнительный признак для предсказания Y_2 , Y_3 , Y_4 ;

- **регрессии**, строятся три независимые модели деревьев решений XGBRegressor для предсказания количественных целевых признаков Y_2 , Y_3 и Y_4 , входными данными для которых служат нормализованные признаки, включая результат предсказания Y_1 , модели обучаются отдельно и оцениваются с использованием кросс-валидации и метрик RMSE, MAE, R^2 ;

- **оптимизации гиперпараметров**, автоматически подбирающий наилучшие значения параметров с помощью байесовской оптимизации комбинации параметров, улучшающих качество работы моделей с точки зрения выбранных метрик (F1, balanced accuracy, RMSE, MAE, R^2), используя данные, полученные в процессе кросс-валидации (использование библиотеки Optuna);

- **оценки и валидации**, оценивает модели на тестовых и оценочных наборах данных, формирует отчеты и применяет SHAP-анализ (SHapley Additive exPlanations), вычисляя вклад каждого признака в финальное предсказание модели и оценивает значимость переменных как на глобальном (по всему набору данных), так и на локальном (отдельные примеры) уровне.

3. Применение полученных результатов в создании окончательной модели предсказания с уменьшенной вычислительной сложностью, результаты ее работы на оценочных наборах данных

После создания новых категориальных и нелинейных признаков, а в общем их количество выросло с 7 до 60, и проведенного SHAP-анализа инженерии признаков в окончательной модели предсказания оставляем только те, у которых среднее значение SHAP наибольшее.

Вот список признаков с наибольшим влиянием:

- куб диаметра (X_1): 0,760431 (учитывает нелинейные зависимости);
- произведение температуры (X_3) и логарифма диаметра (X_1): 0.643818 (учитывает сложные взаимодействия этих двух параметров);
- секция диаметра: 0,395923 (бинарный признак, который принимает значение 1, если диаметр (X_1) больше или равен медианному значению X_1 для случаев, когда Y_1 равен 1, и 0 в противном случае, помогает разделить данные на две группы по диаметру);
- квадрат диаметра: 0,396956 (учитывает нелинейные зависимости);
- произведение диаметра (X_1) и температуры (X_3): 0,345487 (учитывает совместное влияние этих параметров);
- произведение диаметра (X_1) и параметра Y_4 : 0,260425 (нелинейные зависимости);
- логарифм диаметра: 0,211309 (помогает нормализовать распределение данных и уменьшить влияние выбросов);
- индикатор малого диаметра ($X_1 \leq 12$): 0,256969 (учитывает специфические условия для малых диаметров);
- отношение предела текучести (X_7) к диаметру (X_1): 0,398760 (выявляет взаимосвязь).

Также мы применим определенные нами гиперпараметры для каждой модели, оставив создание метамодели для Y_1 . В табл. 2 показаны оптимальные полученные параметры для нашей модели с уменьшенной вычислительной сложностью.

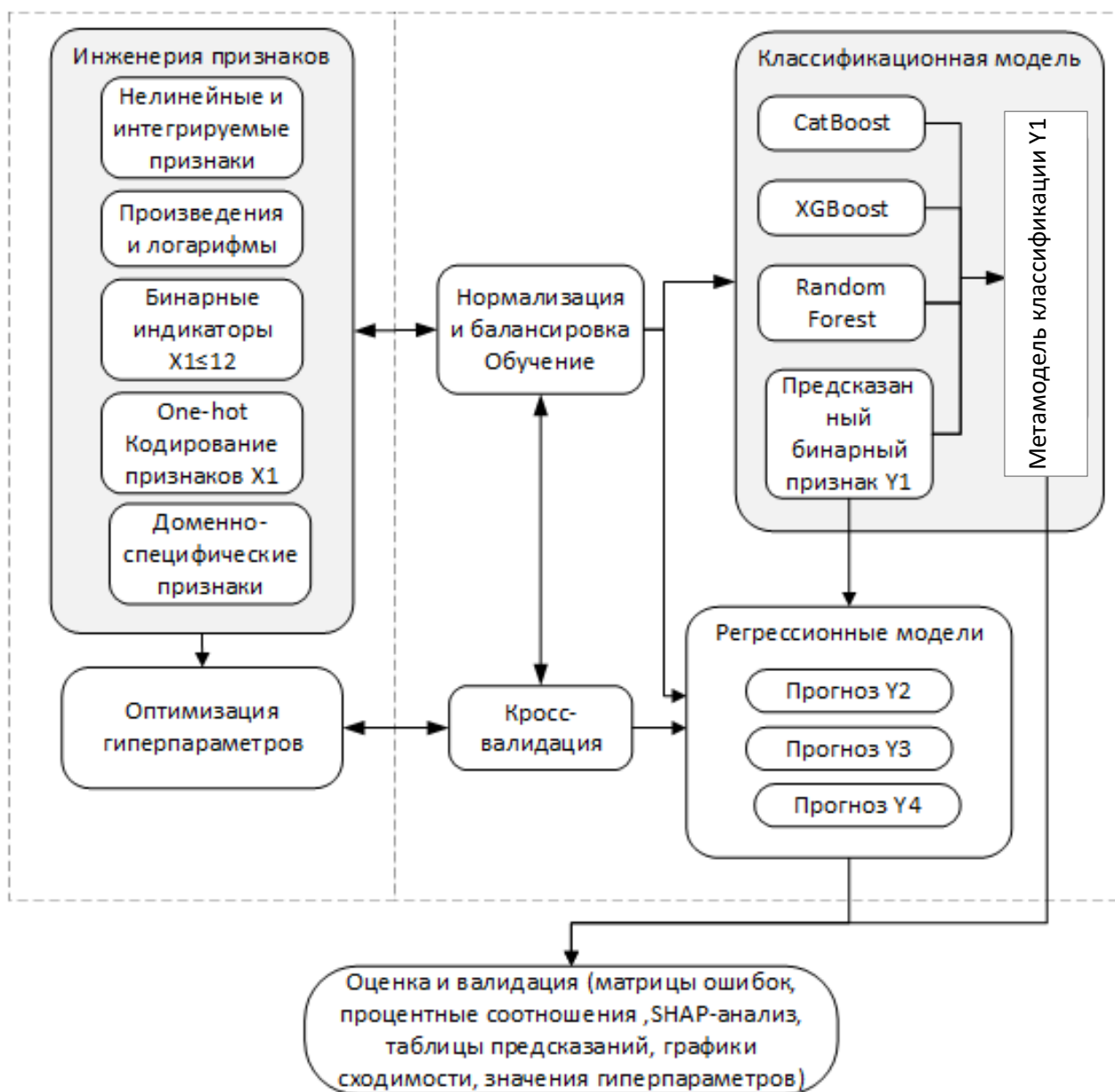


Схема архитектуры модели предсказания
Architecture diagram of the prediction model

В результате мы имеем время получения результатов предсказания для всех 4 переменных менее 1 с. Метрики, полученные на оценке *третьего* (имеющий 56 строк и включающий только два типа арматуры 10 и 12) и *четвертого* (насчитывающий 8 строк) наборов данных:

Y1 (eval_XY_56) - Accuracy: 1.0000, F1: 1.0000, Balanced Accuracy: 1.0000

Y2 (eval_XY_56) - MSE: 0.0006, MAE: 0.0166, R2: 0.9976

Y3 (eval_XY_56) - MSE: 0.2550, MAE: 0.3716, R2: 0.9947

Y4 (eval_XY_56) - MSE: 0.0318, MAE: 0.1196, R2: 0.9972

Y1 (eval_XY_8x11_fak) - Accuracy: 1.0000, F1: 1.0000, Balanced Accuracy: 1.0000

Y2 (eval_XY_8x11_fak) - MSE: 0.0016, MAE: 0.0251, R2: 0.9995

Y3 (eval_XY_8x11_fak) - MSE: 28.3991, MAE: 2.4289, R2: 0.9815

Y4 (eval_XY_8x11_fak) - MSE: 0.6900, MAE: 0.3635, R2: 0.9690

Таблица 2

Оптимальные гиперпараметры
Optimal hyperparameters

Модель	Параметр	Значение
Y1_new_catboost	iterations	1169
	learning_rate	0.07523245987706656
	depth	9
	l2_leaf_reg	0.009768959382020846
	bagging_temperature	0.4376633439845886
	random_strength	0.026792299925601747
Y1_new_xgb	n_estimators	219
	learning_rate	0.005998375622704567
	max_depth	6
	subsample	0.42374220558005227
	colsample_bytree	0.6206817542452452
	reg_alpha	8.048837726887397
	reg_lambda	0.050893111290407717
	gamma	4.634382964432112
	scale_pos_weight	1.794313326262025
Y1_new_rf	n_estimators	208
	max_depth	4
	min_samples_split	10
	min_samples_leaf	1
Y2_xgb	n_estimators	836
	learning_rate	0.06676384308860035
	max_depth	8
	subsample	0.9771482589418532
	colsample_bytree	0.9794968584315165
	reg_alpha	0.13325261979414674
	reg_lambda	0.011431453802378151
	gamma	0.003296914473571628
Y3_xgb	n_estimators	630
	learning_rate	0.026495427365820653
	max_depth	7
	subsample	0.6280857050117614
	colsample_bytree	0.9815396406261927
	reg_alpha	0.05322668226789471
	reg_lambda	0.003999783291878849
	gamma	0.007396977940434052
Y4_xgb	n_estimators	983
	learning_rate	0.09743611772288502
	max_depth	6
	subsample	0.788558460142607
	colsample_bytree	0.731712753101996
	reg_alpha	0.0017442835685440381
	reg_lambda	0.005317671767228432
	gamma	0.002664843565393594

В табл. 3 представлен сравнительный анализ фактических и предсказанных значений оценочных наборов эмпирических данных с указанием процента ошибки прогнозирования для каждого случая и средней ошибки для всего набора данных.

Таблица 3

Сравнительный анализ точности прогноза третьего и четвертого набора данных
Comparative analysis of the forecast accuracy of the third and fourth data set

Y1			Y2			Y3			Y4		
Факт.	Пред.	% ош.	Факт.	Пред.	% ош.	Факт.	Пред.	% ош.	Факт.	Пред.	% ош.
Третий набор данных											
0	0	0,0	1	1	0,0	17,0	17,3	1,8	17,0	16,6	2,4
0	0	0,0	1	1	0,0	16,5	16,4	0,6	16,5	15,6	5,5
0	0	0,0	1	1	0,0	17,0	17,3	1,8	17,0	16,6	2,4
0	0	0,0	1	1	0,0	17,0	17,3	1,8	17,0	16,8	1,2
1	1	0,0	1	1	0,0	20,0	20,3	1,5	20,0	19,4	3,0
0	0	0,0	1	1	0,0	22,0	21,7	1,4	22,0	21,7	1,4
0	0	0,0	1	1	0,0	20,0	20,3	1,5	20,0	19,4	3,0
0	0	0,0	1	1	0,0	20,0	20,3	1,5	20,0	19,6	2,0
0	0	0,0	1	1	0,0	20,0	20,4	2,0	20,0	19,9	0,5
1	1	0,0	1	1	0,0	22,0	21,8	0,9	22,0	21,6	1,8
0	0	0,0	2	2	0,0	30,0	30,2	0,7	15,0	14,9	0,7
0	0	0,0	2	2	0,0	27,0	27,3	1,1	15,0	15,0	0,0
0	0	0,0	2	2	0,0	24,0	24,5	2,1	14,0	14,1	0,7
0	0	0,0	2	2	0,0	30,0	30,7	2,3	18,0	17,5	2,8
0	0	0,0	2	2	0,0	30,0	30,7	2,3	18,0	17,7	1,7
0	0	0,0	2	2	0,0	27,0	27,3	1,1	15,0	15,0	0,0
0	0	0,0	2	2	0,0	40,0	40,2	0,5	22,0	20,9	5,0
1	1	0,0	1	1	0,0	16,0	15,5	3,1	16,0	16,7	4,4
1	1	0,0	1	1	0,0	22,0	21,9	0,5	22,0	21,9	0,5
1	1	0,0	1	1	0,0	20,0	19,9	0,5	20,0	20,3	1,5
0	0	0,0	2	2	0,0	31,0	31,6	1,9	16,0	16,0	0,0
0	0	0,0	2	2	0,0	30,0	30,7	2,3	18,0	17,7	1,7
0	0	0,0	2	2	0,0	38,0	38,3	0,8	20,0	19,5	2,5
Средн.		0,0			0,0			1,7			3,0
Четвертый набор данных											
1	1	0,0	6	6	0,0	132,0	127,2	3,6	22,0	22,0	0,0
1	1	0,0	1	1	0,0	20,0	20,3	1,5	20,0	19,6	2,0
1	1	0,0	5	5	0,0	89,0	91,8	3,1	22,0	22,0	0,0
1	1	0,0	2	2	0,0	25,0	25,4	1,6	11,0	11,4	3,6
1	1	0,0	2	2	0,0	32,0	31,7	0,9	15,0	15,5	3,3
0	0	0,0	3	3	0,0	43,0	42,0	2,3	6,0	6,2	3,3
0	0	0,0	1	1	0,0	17,0	17,3	1,8	17,0	17,1	0,6
1	1	0,0	2	2	0,0	20,0	20,6	3,0	8,0	8,6	5,0
Средн.		0,0			0,0			2,2			2,2

Заключение

На примере процесса ускоренного охлаждения арматурного проката в потоке сортопрокатного стана показан процесс создания модели предсказания с использованием методов машинного обучения.

Предложенная архитектура обработки несбалансированных, неоднородных и крайне ограниченных данных дала возможность прогнозирования с высокой точностью, а с учетом высокой скорости обработки финальной модели предсказания (до 2 с) и при значительном увеличении эмпирически собранных (статистических на производстве) данных она дает возможность в будущем непосредственно использовать ее в технологическом процессе и создании цифрового двойника проката арматуры.

Так как временные затраты существующей программы прямого расчета по физико-математической модели [8] достаточно малы (3–5 с), то решением задачи оптимизации технологии ускоренного охлаждения может быть прямой расчет по физико-математической модели с алгоритмом оптимизации, учитывающим все ограничения с выводом на монитор оператора существенных параметров эффективности технологии. В этом случае результаты данной работы могут применяться в качестве начального приближения.

Список источников

1. ГОСТ 10884-94. Сталь арматурная термомеханически упрочненная для железобетонных конструкций. М.: Стандартиформ, 2009. 14 с.
2. Оптимизация химического состава стали, технологии прокатки и термообработки для обеспечения механических свойств проката в узком диапазоне значений / А. Н. Савьюк [и др.] // Труды 5-го конгресса прокатчиков. М., 2004. С. 200–205.
3. Тахаутдинов Р. С. Производство термомеханически упрочненной арматуры на мелкосортном стане 250-1 Магнитогорского металлургического комбината // Черная металлургия. Бюлл. НТИ. 2003. № 12. С. 47–49.
4. Минаев А. А., Смирнов Е. Н. Особенности пульсирующего течения хладагента в камерах устройств ускоренного охлаждения // Известия вузов. Черная металлургия. 1988. № 11. С. 156–157.
5. Минаев А. А., Бердичевский Ю. Е., Бублик П. Ф. Показатель эффективности устройств для охлаждения движущегося проката // Известия вузов. Черная металлургия. 1985. № 6. С. 154–155.
6. Минаев А. А., Онищенко С. А., Гребельный А. В. Разработка методики расчета теплообмена в устройстве для регулируемого охлаждения в потоке прокатного стана // Теплофизика технологических процессов: тез. докл. VI Всесоюз. конф. Ташкент, 1984. Ч. 3. С. 2.
7. Исследование служебных характеристик установки для термического упрочнения арматурной стали в потоке стана 250-5 завода «Криворожсталь» / Ю. Т. Худик [и др.] // Термическая обработка металлов. Вып. 8. М., 1979. С. 65–66.
8. Солод В. С. Физико-математическая модель для разработки экспертной системы ускоренного охлаждения арматурного проката // Проблемы искусственного интеллекта. 2025. № 2 (37). С. 44–58. DOI:10.24412/2413-7383-2024-3-20-28
9. Губинский В. И., Рыбалов А. А. Моделирование ускоренного охлаждения арматурного проката в потоке непрерывных мелкосортных станов // Промышленная теплотехника. 2002. Т. 24, № 6. С. 24–28.
10. Губинский В. И., Минаев А. Н., Гончаров Ю. В. Уменьшение окалинообразования при производстве проката Киев: Техника, 1981. 135 с.
11. Atlas of isothermal transformation diagrams. United States Steel Corporation. 1951. URL: https://dn720705.ca.archive.org/0/items/atlas_of_isothermal_transformation_diagrams/atlas_of_isothermal_transformation_diagrams_big_text.pdf (accessed 03.07.2025).
12. Florek P., Zagdański A. Benchmarking state-of-the-art gradient boosting algorithms for classification // arXiv:2305.17094. URL: <https://arxiv.org/abs/2305.17094> (accessed 03.07.2025).
13. Zhang Y, Liu J, Shen W. A Review of Ensemble Learning Algorithms Used in Remote Sensing Applications // Appl. Sci. 2022. Vol. 12 (17). P. 8654. <https://doi.org/10.3390/app12178654>
14. Zhi-Hua Zhou. Ensemble Methods. 1st Ed. New York: Chapman and Hall/CRC, 2012. 236 p. <https://doi.org/10.1201/b12207>
15. Tree-Based Machine Learning Models with Optuna in Predicting Impedance Values for Circuit Analysis / J.-P. Lai [et al.] // Micromachines. 2023. Vol. 14 (2). P. 265. <https://doi.org/10.3390/mi14020265>
16. Седухин О. CatBoost, XGBoost и выразительная способность решающих деревьев // habr.com: [сайт]. URL: <https://habr.com/ru/companies/ods/articles/645887/> (дата обращения: 03.07.2025).
17. Обучение математических моделей алгоритмом Деревьев решений (Decision Trees) методами регрессии и классификации // AQT (Advanced Quality Tools) Центр передовых инструментов управления качеством: [сайт]. URL: https://advanced-quality-tools.ru/python-machine_learning_decision_trees.html (дата обращения: 04.05.2025).
18. Shakhomirov M. Modern data engineering. Tools and best practices for specific platforms // Towards Data Science: [website]. URL: <https://towardsdatascience.com/modern-data-engineering-e202776fb9a9> (accessed 05.04.2025).

19. Zheng A., Kazari A. Designing features for machine learning / O'Reilly Media, Inc. 2018, April. 215 p. URL: <https://www.oreilly.com/library/view/featureengineering-for/9781491953235> (accessed 05.07.2025).
20. Kuhn M., Johnson K. Design and selection of features: a practical approach to predictive models // Kuhn & Johnson: [website]. 2020. URL: <https://bookdown.org/max/FES> (accessed 05.12.2025).
21. ADASYN: an adaptive approach to synthetic sampling for Unbalanced learning // He Haibo [et al.] // IEEE International Joint Conference on Neural Networks (IEEE World Congress on Computational Intelligence). Hong Kong, 2008. P. 1322–1328. doi:10.1109/IJCNN.2008.4633969
22. Restoring balance: principled under/oversampling of data for optimal classification / E. Loffredo [et al.] // arXiv:2405.09535v2 [cond-mat.dis-nn]. 2025, 31 Jan. URL: <https://arxiv.org/pdf/2405.09535> (accessed 03.07.2025).
23. Optuna: A Next-generation Hyperparameter Optimization Framework / Takuya Akiba [et al.] // arXiv:1907.10902. URL: <https://arxiv.org/abs/1907.10902> (accessed 03.07.2025).
24. Bergstra J., Bengio Y. Random Search for Hyper-Parameter Optimization // J. Machine Learning Res. 2012. No. 13. P. 281–305.
25. AI for Automating Data Center Operations: Model Explainability in the Data Centre Context Using Shapley Additive Explanations (SHAP) / Y. Gebreyesus [et al.] // Electronics. 2024. Vol. 13 (9). P. 1628. <https://doi.org/10.3390/electronics13091628>
26. Lundberg S. M., Lee Su-In. A Unified Approach to Interpreting Model Predictions // arXiv:1705.07874v2 [cs.AI]. 2017, 25 Nov. URL: <https://arxiv.org/pdf/1705.07874> (accessed 03.07.2025).

References

1. GOST 10884-94 Stal' armaturnaya termomekhanicheski uprochnennaya dlya zhelezobetonny'x konstrukcij [Thermomechanically reinforced reinforcing steel for reinforced concrete structures]. Moscow, Standartinform, 2009, 14 p.
2. Savyuk A. N., Derevyanchenko I. V. et al. Optimizaciya ximicheskogo sostava stali, texnologii prokatki i termoobrabotki dlya obespecheniya mexanicheskix svojstv prokata v uzkom diapazone znachenij [Optimization of the chemical composition of steel, rolling technology and heat treatment to ensure the mechanical properties of rolled products in a narrow range of values]. *Trudy` 5-go kongressa prokatchikov* [Proceedings of the 5th Congress of Distributors], Moscow, 2004, pp. 200–205. (In Russ.).
4. Takhautdinov R. S. Proizvodstvo termomekhanicheski uprochnennoj armatury` na melkosortnom stane 250-1 Magnitogorskogo metallurgicheskogo kombinata [Production of thermomechanically reinforced reinforcement at the small-grade mill 250-1 of the Magnitogorsk Iron and Steel Works]. *Chernaya metallurgiya. Byull. NTI* [Ferrous Metallurgy. Byull. NTI], 2003, No. 12, pp. 47–49. (In Russ.).
5. Minaev A. A., Smirnov E. N. Osobennosti pul'siruyushhego techeniya xladagenta v kamerax ustrojstv uskorenного oxlazhdeniya [Features of pulsating refrigerant flow in chambers of accelerated cooling devices]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Ferrous metallurgy], 1988, No. 11, pp. 156–157. (In Russ.).
6. Minaev A. A., Berdichevsky Yu. E., Bublik P. F. Pokazatel' effektivnosti ustrojstv dlya oxlazhdeniya dvizhushhegosya prokata [Efficiency indicator of devices for cooling moving rolled products]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Ferrous metallurgy], 1985, No. 6, pp. 154–155. (In Russ.).
7. Minaev A. A., Onishchenko S. A., Grebelny A. V. Razrabotka metodiki rascheta teploobmena v ustrojstve dlya reguliruemogo oxlazhdeniya v potoke prokatnogo stana [Development of a method for calculating heat transfer in a device for controlled cooling in a rolling mill stream]. *Teplofizika texnologicheskix processov, Thesis. dokl. VI Vsesoyuz. Conf.* [Thermophysics of technological processes]. Tashkent, 1984, Part 3, pp. 2.
8. Khudik Yu. T. et al. Issledovanie sluzhebny'x karakteristik ustanovki dlya termicheskogo uprochneniya armaturnoj stali v potoke stana 250-5 zavoda "Krivorozhstal'" [Investigation of the service characteristics of the installation for thermal hardening of reinforcing steel in the flow of the mill 250-5 of the Krivorozhstal' plant]. *Termicheskaya obrabotka metallov* [Heat treatment of metals]. Moscow, 1979, Issue 8, pp. 65–66. (In Russ.).
9. Solod V. S. Fiziko-matematicheskaya model' dlya razrabotki e'kspertnoj sistemy` uskorenного oxlazhdeniya armaturnogo prokata [A physico-mathematical model for the development of an expert system for accelerated cooling of rebar products]. *Problemy` iskusstvennogo intellekta* [Problems of artificial intelligence], 2025, No. 2 (37), pp. 44–58. doi:10.24412/2413-7383-2024-3-20-28 (In Russ.).
10. Gubinsky V. I., Rybalov A. A. Modelirovanie uskorenного oxlazhdeniya armaturnogo prokata v potoke nepreryvnyx melkosortny'x stanov [Modeling of accelerated cooling of rebar rolled products in the flow of continuous small-grade mills]. *Promyshlennaya teplotexnika* [Industrial heat engineering], 2002, Vol. 24, No. 6, pp. 24–28. (In Russ.).
11. Gubinsky V. I., Minaev A. N., Goncharov Yu. V. Umenshenie okalinoobrazovaniya pri proizvodstve prokata [Reduction of scale formation in the production of rolled products]. Kyiv, Technique, 1981, 135 p.

12. Atlas of isothermal transformation diagrams. United States Steel Corporation. 1951. Available at: https://dn720705.ca.archive.org/0/items/atlas_of_isothermal_transformation_diagrams/atlas_of_isothermal_transformation_diagrams_big_text.pdf (accessed 03.07.2025).
13. Florek P., Zagdański A. Benchmarking state-of-the-art gradient boosting algorithms for classification. arXiv:2305.17094. Available at: <https://arxiv.org/abs/2305.17094> (accessed 07.03.2025).
14. Zhang Y., Liu J., Shen W. A Review of Ensemble Learning Algorithms Used in Remote Sensing Applications. Applied Sciences, 2022, 12 (17), pp. 8654. <https://doi.org/10.3390/app12178654>
15. Zhi-Hua Zhou. Ensemble Methods. New York, Chapman and Hall/CRC, 2012, 236 p. <https://doi.org/10.1201/b12207>
16. Lai J-P, Lin Y-L, Lin H-C, Shih C-Y, Wang Y-P, Pai P-F. Tree-Based Machine Learning Models with Optuna in Predicting Impedance Values for Circuit Analysis. Micromachines, 2023, Vol. 14 (2), pp. 265. <https://doi.org/10.3390/mi14020265>
17. Sedukhin O. CatBoost, XGBoost and the expressive power of decision trees. habr.com. Available at: <https://habr.com/ru/companies/ods/articles/645887> (accessed 07.03.2025).
18. Teaching mathematical models using the Decision Trees algorithm using regression and classification methods. AQT (Advanced Quality Tools) Center for Advanced Quality Management Tools. Available at: https://advanced-quality-tools.ru/python-machine_learning_decision_trees.html (accessed 05.04.2025).
19. Shakhomirov M. Modern data engineering. Tools and best practices for specific platforms. Towards Data Science. Available at: <https://towardsdatascience.com/modern-data-engineering-e202776fb9a9> (accessed 05.04.2025).
20. Zheng A., Kazari A. Designing features for machine learning. O'Reilly Media, Inc. 2018, April, 215 p. Available at: <https://www.oreilly.com/library/view/featureengineering-for/9781491953235> (accessed 05.07.2025).
21. Kuhn M., Johnson K. Design and selection of features: a practical approach to predictive models. Kuhn & Johnson, 2020. Available at: <https://bookdown.org/max/FES> (accessed 05.12.2025).
22. He H., Bai Y., Garcia E. A., Li Sh. ADASYN: an adaptive approach to synthetic sampling for Unbalanced learning. 2008 IEEE International Joint Conference on Neural Networks (IEEE World Congress on Computational Intelligence). Hong Kong, 2008, pp. 1322–1328. doi:10.1109/IJCNN.2008.4633969
23. Loffredo E., Pastore M., Cocco S., Monasson R. Restoring balance: principled under/oversampling of data for optimal classification. arXiv:2405.09535v2 [cond-mat.dis-nn], 2025, 31 Jan. Available at: <https://arxiv.org/pdf/2405.09535> (accessed 07.03.2025).
24. Akiba T., Sano Sh., Yanase T., Ohta T., Koyama M. Optuna: A Next-generation Hyperparameter Optimization Framework. arXiv:1907.10902. Available at: <https://arxiv.org/abs/1907.10902> (accessed 07.03.2025).
25. Bergstra J., Bengio Y. Random Search for Hyper-Parameter Optimization. J. Machine Learning Research, 2012, No. 13, pp. 281–305.
26. Gebreyesus Y., Dalton D., De Chiara D., Chinnici M., Chinnici A. AI for Automating Data Center Operations: Model Explainability in the Data Centre Context Using Shapley Additive Explanations (SHAP). Electronics, 2024, Vol. 13 (9), pp. 1628. <https://doi.org/10.3390/electronics13091628>
27. Lundberg S. M., Lee Su-In. A Unified Approach to Interpreting Model Predictions. arXiv:1705.07874v2 [cs.AI], 2017, 25 Nov. URL: <https://arxiv.org/pdf/1705.07874> (accessed 07.03.2025).

Информация об авторах

О. А. Бутов — ведущий инженер / младший научный сотрудник;

В. С. Солод — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

O. A. Butov — Senior Engineer / Junior Researcher;

V. S. Solod — PhD (Engineering), research fellow.

Статья поступила в редакцию 09.02.2026; одобрена после рецензирования 28.05.2026; принята к публикации 28.05.2026.
The article was submitted 09.02.2026; approved after reviewing 28.05.2026; accepted for publication 28.05.2026.

Научная статья
УДК 537.525+533.9.03+004.94
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.014

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ИОННОГО ПОТОКА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

**Аслан Адальбиевич Татарканов¹, Владимир Александрович Логвин²,
Сергей Александрович Шептунов³**

^{1,3}Институт конструкторско-технологической информатики РАН, Москва, Россия

²Белорусско-Российский университет, Могилёв, Республика Беларусь

¹tatarkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7334-6318>

²logvinvladim@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9870-7739>

³ship@ikti.org.ru

Аннотация

С использованием информационных технологий разработана модель кинетики многокомпонентного ионного потока в тлеющем разряде для модификации поверхностей сложных геометрий. Модель учитывает возможные траектории ионов в межэлектродном промежутке плазмогенератора тлеющего разряда, вызванные действием электромагнитного поля тлеющего разряда, внешнего магнитного поля и резонансной составляющей, отражающей усиление энергетического воздействия на обрабатываемый материал при совпадении собственной частоты кристаллитов и возбуждающей частоты ионного потока. Установлена зависимость скорости ионов $V_0(x)$ в момент их воздействия на обрабатываемую поверхность от координат точек на поверхностях сложной формы для характерных значений резонансного коэффициента. Модель отличается достаточной степенью адекватности для инженерных расчетов при плазменной обработке сложнопрофильных поверхностей. При этом обеспечивается физически обоснованное и численно устойчивое описание распределения энергии ионного потока в тлеющем разряде, что позволяет оптимизировать параметры режима ионной модификации и управление дальнodelствующим эффектом при формировании физико-механических свойств поверхностного слоя деталей сложной формы.

Ключевые слова:

информационные технологии, ионная модификация поверхности, тлеющий разряд, детали сложной формы, резонансный вклад, дальнodelствующий эффект, многокомпонентный ионный поток, кинетическая модель, параметризация траектории, скорость ионов, плазменные технологии, технология машиностроения

Для цитирования:

Татарканов А. А., Логвин В. А., Шептунов С. А. Использование информационных технологий для моделирования кинетики многокомпонентного ионного потока в тлеющем разряде при обработке деталей сложной формы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 147–160. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.014

Original article

INFORMATION TECHNOLOGY-BASED MODELING OF THE KINETICS OF A MULTICOMPONENT ION FLOW IN A GLOW DISCHARGE DURING THE PROCESSING OF COMPLEX-SHAPED PARTS

Aslan A. Tatarkanov¹, Vladimir A. Logvin², Sergey A. Sheptunov³

^{1,3}Institute of Design-Technological Informatics of the RAS, Moscow, Russia

²Belarusian-Russian University, Mogilev, Republic of Belarus

¹tatarkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7334-6318>

²logvinvladim@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9870-7739>

³ship@ikti.org.ru

Abstract

Using information technologies, a kinetic model of a multicomponent ion flow in a glow discharge for the modification of surfaces with complex geometry has been developed. The model takes into account possible ion trajectories in the interelectrode gap of a glow-discharge plasma generator caused by the action of the glow-discharge electromagnetic field, an external magnetic field, and a resonance component reflecting the enhancement of the energy impact on the processed material when the natural frequency of crystallites coincides with the excitation frequency of the ion flow. The dependence of ion velocity $V_0(x)$ at the moment of interaction with the processed surface on the coordinates of points on complex-shaped surfaces has been established for characteristic values

of the resonance coefficient. The model demonstrates a sufficient degree of adequacy for engineering calculations in the plasma treatment of complex-profile surfaces. At the same time, it provides a physically substantiated and numerically stable description of the ion-flow energy distribution in a glow discharge, which makes it possible to optimize the parameters of the ion-modification regime and control the long-range effect in the formation of physicomechanical properties of the surface layer of complex-shaped parts.

Keywords:

information technologies, ion surface modification, glow discharge, complex-shaped parts, resonance contribution, long-range effect, multicomponent ion flow, kinetic model, trajectory parameterization, ion velocity, plasma technologies, mechanical engineering technology

For citation:

Tatarkanov A. A., Logvin V. A., Sheptunov S. A. Information technology-based modeling of the kinetics of a multicomponent ion flow in a glow discharge during the processing of complex-shaped parts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 147–160. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.014

Введение

Плазменная модификация поверхностных слоев в условиях тлеющего разряда сохраняет устойчивый интерес как технологическая основа управляемого изменения физико-механических и функциональных свойств материалов, используемых в машино- и приборостроении, медицине и смежных областях [1–3]. Особую значимость такие процессы приобретают при обработке деталей сложной пространственной формы, для которых требования к равномерности энергетического воздействия, стабильности структурных преобразований и воспроизводимости характеристик модифицированного слоя являются определяющими [1, 3, 4].

Практическая ценность ионно-плазменного воздействия обусловлена возможностью направленно изменять состояние поверхностной зоны без существенного перегрева основного объема материала. В опубликованных исследованиях показано, что обработка в плазме способствует росту микротвердости, повышению износостойкости, улучшению антикоррозионных характеристик и формированию функциональных покрытий с заданными эксплуатационными свойствами [2, 3, 5, 6–9]. Это предопределило широкое применение плазменных технологий при нитрировании, осаждении тонких упрочняющих слоев, формировании биосовместимых и антибактериальных покрытий, а также при обработке элементов, работающих в условиях интенсивного трения и агрессивных сред [2, 3, 7–9].

Вместе с тем при переходе от обработки простых тел к деталям сложной геометрии резко возрастает влияние пространственной неоднородности плазменного воздействия. Распределение плотности ионного потока, локальной энергии частиц и угла их падения перестает быть квазиизотропным и начинает существенно зависеть от формы поверхности, конфигурации межэлектродного промежутка, экранирования отдельными элементами изделия и характера распределения электрического поля [3, 4, 10]. Для плазменной обработки сложнопрофильных поверхностей именно эти факторы во многом определяют пространственную вариацию толщины модифицированного слоя и, как следствие, неоднородность его свойств.

Отдельную проблему представляет многокомпонентный характер реального ионного потока. В условиях тлеющего разряда в технологическом объеме присутствуют ионы различной природы, массы и заряда, причем вклад каждой компоненты в суммарный перенос энергии на поверхность оказывается неодинаковым. Следовательно, использование одномассовых или усредненных описаний оказывается недостаточным, если задача состоит в построении физически содержательной модели, пригодной для инженерного расчета параметров обработки [1, 5, 10]. В таких условиях требуется учитывать массово-зарядовый состав потока, относительную концентрацию отдельных ионных компонентов и различие их кинетических характеристик.

Существенным является и то обстоятельство, что движение ионов в межэлектродном промежутке не сводится к простому ускорению в электростатическом поле. При наличии внешнего магнитного поля или индуцированных магнитных составляющих траектории частиц приобретают криволинейный характер, а эффективная длина пути, вдоль которого происходит набор кинетической энергии, изменяется по сравнению с прямолинейным приближением [10]. Для реальных плазменных систем это означает необходимость перехода от упрощенных одномерных схем к моделям, в которых энергетика ионного воздействия определяется с учетом пространственной траектории частицы, распределения потенциала по зонам разряда и конфигурации электромагнитного поля.

Наряду с этим в ряде работ обсуждается возможность дополнительного усиления энергетического воздействия при возбуждении колебательных состояний материала-мишени, когда параметры внешнего воздействия оказываются согласованными с характерными частотами колебательных мод кристаллической структуры [11, 12]. Хотя интерпретация таких эффектов в применении к технологическим плазменным процессам остается предметом дискуссии, сама идея учета резонансно-обусловленного вклада представляется методологически обоснованной при построении расширенных кинетических моделей. Это особенно важно для задач, в которых необходимо объяснить различия между классической оценкой энергии ионов и фактически наблюдаемой глубиной и интенсивностью модификации поверхностного слоя [11–16].

С прикладной точки зрения такая постановка задачи согласуется и с результатами работ, посвященных изменению дислокационной структуры металлов и сталей под действием тлеющего разряда [13–16]. Указанные исследования показывают, что плазменное воздействие может сопровождаться не только изменением состояния самой поверхности, но и более глубокими структурными перестройками в приповерхностной области. Следовательно, модель, ориентированная только на электростатическое ускорение ионов, не охватывает всего круга явлений, существенных для интерпретации результатов обработки. Дополнительный аргумент в пользу усложнения описания связан с современными возможностями информационных технологий в области цифрового моделирования технологических процессов. Численные методы, используемые в задачах материаловедения и физики конденсированного состояния, позволяют переходить от качественных представлений к формализованному анализу пространственного распределения энергии, траекторий переноса и отклика материала [3]. Для задач плазменной модификации это открывает возможность построения моделей, сочетающих физическую интерпретируемость, вычислительную устойчивость и пригодность для последующей оптимизации технологических режимов.

На этом фоне актуальной становится разработка модели кинетики многокомпонентного ионного потока в тлеющем разряде, в которой были бы одновременно учтены: зональная структура межэлектродного промежутка, многокомпонентный состав плазмы, влияние магнитного поля на реальную траекторию движения ионов и возможный резонансный вклад в передачу энергии на поверхность материала. Именно совокупность этих факторов позволяет перейти от упрощенного описания к более полному представлению о механизме формирования энергетического воздействия на детали сложной формы.

Целью настоящего исследования является разработка модели кинетики многокомпонентного ионного потока в тлеющем разряде для обработки деталей сложной геометрии с учетом резонансного возбуждения колебательных мод кристаллической решетки материала. В рамках работы развивается классическое описание движения заряженных частиц в электромагнитном поле путем введения резонансного множителя, определяемого соотношением между внешней частотой возбуждения и характерной частотой колебаний кристаллитов. Предлагаемый подход ориентирован на уточнение распределения скоростей ионов в межэлектродном промежутке и на повышение достоверности инженерного прогноза параметров плазменной модификации поверхностей сложной формы.

Методология и структура модели

Основываясь на информационных технологиях, предлагаемая математическая модель обеспечивает строгое количественное описание кинетики ионов в условиях тлеющего разряда с учетом комплекса факторов, оказывающих влияние на формирование и распределение ионного потока. Особое внимание уделено отражению резонансных явлений дальнего действия эффекта, возникающих при взаимодействии заряженных частиц с колебательными модами кристаллитов материала обрабатываемой заготовки. Данные явления [4, 13–17] способны существенно усиливать локальную энергию взаимодействия и приводить к увеличению глубины модификации, генерации субрешетчатых дефектов и изменению физико-механических свойств поверхностного слоя.

Разработка модели осуществляется на основе систематической формализации ключевых физических процессов, протекающих в межэлектродном промежутке плазменной системы:

- анализа распределения электрического потенциала, определяющего энергетические параметры ускорения ионов;

- расчета их реальных криволинейных траекторий в условиях наложенного внешнего магнитного поля;
- учета многокомпонентного состава ионного потока, включая вторичные ионы, формирующиеся за счет испарения материала анодно-катодной системы;
- моделирования резонансного вклада при передаче энергии на обрабатываемую поверхность.

Совокупность этих компонентов формирует основу предлагаемого обобщенного уравнения для расчета характерной скорости ионов и обеспечивает возможность численного анализа и прогноза пространственной неравномерности ионно-плазменного воздействия на поверхность заготовок сложной формы.

Для описания кинетики ионов и их энергетических характеристик необходимо формализовать структуру межэлектродного пространства тлеющего разряда с выделением характерных зон, отличающихся по механизму формирования электрического поля и свойствам плазменной среды.

В соответствии с классической моделью, подтвержденной рядом экспериментальных и численных исследований [1–8], межэлектродный зазор разделяется на три основные области.

1. Катодный слой — приэлектродная область, примыкающая к поверхности катода, где сосредоточено до 90–95 % падения потенциала. Электрическое поле в этой зоне имеет максимальную напряженность (до 10^3 – 10^4 В/см), направлено от катода к плазме и обеспечивает основное ускорение положительно заряженных ионов. В этой зоне ионы приобретают основную часть своей кинетической энергии, в дальнейшем сохраняемой при транспортировке к обрабатываемой поверхности. Математически потенциал в катодном слое аппроксимируется линейной функцией

$$\varphi(x) = U_K - E_K \cdot x, \quad 0 \leq x \leq \delta_K,$$

где E_K — напряженность электрического поля в катодном слое, В/м; δ_K — его толщина, м.

2. Квазинейтральная область — центральная часть разрядного промежутка, в которой электронная и ионная плотности приблизительно равны, а градиент потенциала стремится к 0. Потенциал в этой зоне практически постоянен: $\varphi(x) = \varphi_{\text{пп}}$. Электрическое поле ослабевает примерно до 0, обеспечивая баллистическое движение ионов к обрабатываемой поверхности. Толщина квазинейтральной зоны может составлять до 90 % длины межэлектродного промежутка при пониженном давлении. Эта область играет роль транспортного канала и, несмотря на отсутствие ускорения, определяет направление и угловое распределение ионного потока.

3. Анодный слой — тонкая прианодная область, где наблюдается остаточное падение потенциала (до 5 % от полного напряжения). Напряженность электрического поля здесь существенно ниже, чем в катодной зоне. Потенциал описывается приближенно:

$$\varphi(x) = \varphi_{\text{пп}} - E_A (x - (d - \delta_A)), \quad d - \delta_A \leq x \leq d,$$

где E_A — напряженность электрического поля в анодном слое, В/м; δ_A — его толщина, м; d — межэлектродное расстояние, м.

Каждая из описанных зон вносит свой вклад в распределение энергии, плотности и направленности ионного потока. Основная энергия ионов формируется в катодной области; геометрия их траекторий определяется в квазинейтральной зоне; в анодной области происходит формирование комплексной плазмы за счет эмиссии и ионизации парогазовой среды.

Суммарный профиль потенциала вдоль межэлектродного зазора в приближенной модели может быть представлен в виде кусочно-линейной функции, что обеспечивает удобство для аналитических и численных расчетов в рамках расчета траекторий ионов, флюенса и угловой зависимости скорости:

$$\varphi(x) = \begin{cases} U_K - E_K x, & 0 \leq x \leq \delta_K \\ \varphi_{\text{пп}}, & \delta_K \leq x \leq d - \delta_A \\ \varphi_{\text{пп}} - E_A (x - (d - \delta_A)) & d - \delta_A \leq x \leq d \end{cases},$$

Геометрическая структура этих зон (рис. 1), а также особенности формирования и направленности полей играют ключевую роль в формировании фокусировки или расходимости потока, в зависимости от конфигурации анодно-катодной и ограничивающей рабочий объем плазмогенератора систем. Особое значение приобретает анализ отклонений от линейности траекторий ионов, образующихся под действием магнитного поля или при наличии градиентов потенциала, локализованных на поверхности катодного стола или заготовок.

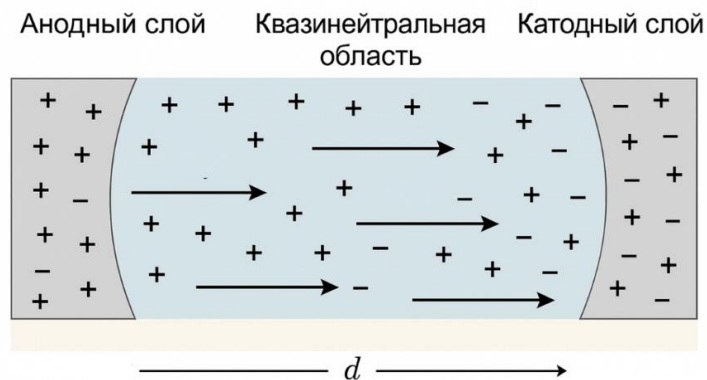


Рис. 1. Схема трехзонной структуры тлеющего разряда (анодный слой, квазинейтральная область, катодный слой)
Fig. 1. Diagram of the three-band glow discharge structure (anode layer, quasi-neutral region, cathode layer)

Основное ускорение ионов происходит в пределах катодного слоя, где напряженность электрического поля достигает максимальных значений, зачастую превышающих 10^4 В/см, при давлениях порядка 1–15 Па. Именно в этой области положительно заряженные частицы приобретают большую часть своей кинетической энергии, необходимой для эффективного взаимодействия с поверхностью обрабатываемой заготовки, и описываются классическим законом сохранения энергии.

При наличии магнитного поля, создаваемого, например, системой постоянных магнитов или индуцированного токами в электродах, траектория иона отклоняется от прямолинейной. С учетом конструктивных особенностей анодно-катодной и ограничивающей рабочий объем плазмогенератора систем и конфигурации электромагнитных полей предлагается использовать уточненную модель, основанную на реальной пространственной траектории иона $\vec{r}(s)$, параметризованной по длине дуги. При этом уравнение движения положительно заряженного иона массы m_i и заряда q_i в условиях совместного действия электрического и магнитного полей имеет вид:

$$m_i \frac{d\vec{v}}{dt} = q_i (\vec{E}(\vec{r}) + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}))$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{m_i}{q_i} \frac{d\vec{v}}{dt} - \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}),$$

где $\vec{E}(\vec{r})$ — вектор напряженности электрического поля, В/м; $\vec{B}(\vec{r})$ — вектор магнитной индукции, Тл; $\vec{v}(t)$ — мгновенная скорость иона, м/с.

Эта зависимость отражает то, что электрическое поле в любой точке траектории иона определяется не только ускорением иона, но и влиянием магнитного поля, которое вызывает дополнительную перпендикулярную компоненту движения (дрейф Лоренца).

Под действием магнитного поля ион приобретает поперечную составляющую скорости и начинает описывать криволинейную траекторию, включающую эффект Лоренц-дрейфа, при этом интеграл работы поля уже не ограничивается условной прямолинейной осью x , а вычисляется вдоль искривленной траектории:

$$W = q_i \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}_f} \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{r},$$

где W — работа электрического поля над ионом; Дж, q_i — заряд иона, Кл; $\vec{E}(\vec{r})$ — вектор напряженности электрического поля в точке $\vec{r}(s)$, В/м, $\vec{r}(s)$ — вектор положения иона вдоль траектории, параметризованный по длине дуги s , м; $d\vec{r}$ — элемент длины дуги вдоль траектории, м; $\vec{r}_0, \vec{r}_f$ — начальная и конечная точки в пределах катодного слоя.

Работа поля преобразуется в кинетическую энергию иона на выходе из анодного слоя:

$$\frac{1}{2} m_i V_0 = q_i \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}_f} \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}.$$

Это выражение отражает фундаментальный закон сохранения энергии в условиях тлеющего разряда, где положительно заряженные ионы приобретают ускорение под действием поля, генерируемого в межэлектродном промежутке. Однако в реальных условиях данная модель требует существенного уточнения по следующим причинам:

1. Магнитное поле, возбуждаемое либо внешним источником, либо индуцированное токами плазмы и/или вращением катода, искривляет траектории движения ионов, придавая им спиралевидный или дрейфовый характер. Это приводит к увеличению эффективной длины пути, по которому осуществляется ускорение, и, соответственно, к увеличению интеграла в правой части уравнения.

2. Наличие неупругих столкновений с нейтральными атомами и молекулами в парогазовой среде приводит к частичной потере энергии, которая не полностью передается иону в виде поступательного движения. Эти потери зависят от давления, температуры, состава парогазовой среды и энергетики взаимодействующих частиц.

Резонансные явления дальнего действия эффекта, обусловленные совпадением частоты внешнего возбуждения $\nu_{\text{ВН}}$, вызванного импульсным воздействием ионов, с характерной частотой колебаний кристаллитов ν_0 , способны усиливать локальное энерговложение в материал. Это приводит к увеличению глубины модификации, превышающей теоретические ожидания, полученные без учета данного механизма. На рис. 2 представлена типовая зависимость резонансного множителя $\xi \frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0 - \nu_{\text{ВН}}}$,

отражающая усиление кинетической энергии ионов при совпадении частот возбуждения и колебаний кристаллитов. Область резонанса выделена штриховкой.

Для учета этих факторов модель обобщается введением резонансного множителя, учитывающего частотное усиление передачи энергии при совпадении спектров возбуждающей силы и отклика решетки:

$$V_0 = \sum_k n_k \sqrt{\frac{2q_k}{m_k} \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}_f} \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}} \cdot \left(1 + \xi \frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0 - \nu_{\text{ВН}}} \right),$$

где V_0 — средняя характерная скорость многокомпонентного ионного потока, м/с; n_k — относительная концентрация ионов k -го типа, безразмерно $\left(\sum_k n_k = 1 \right)$; q_k — заряд иона k -го типа, Кл; m_k — масса иона

k -го типа, кг; $\vec{E}(\vec{r})$ — напряженность электрического поля, В/м; $\vec{r}_0, \vec{r}_f$ — начальная и конечная точки траектории (анод-катод), ξ — эмпирический коэффициент усиления (устанавливается по эксперименту); $\nu_{\text{ВН}}$ — характерная частота внешнего возбуждения при ионном ударе, Гц; ν_0 — собственная частота колебаний кристаллитов, Гц.

Формула применима при $\nu_0 \neq \nu_{\text{ВН}}$, вне области точного совпадения частот. Вблизи резонанса следует учитывать затухающие эффекты и менять выражение на регуляризованную функцию

$$\left(1 + \xi \frac{\nu_{\text{ВН}}}{\sqrt{(\nu_0 - \nu_{\text{ВН}})^2 + \Psi^2}} \right),$$

где Ψ — малый затухающий параметр, определяющий ширину резонансного пика.

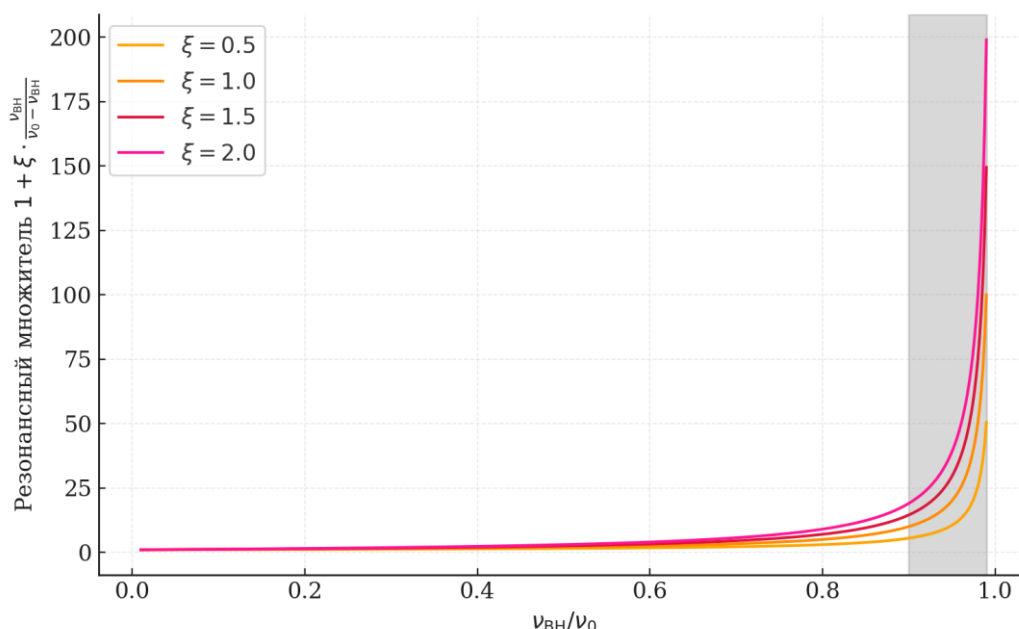


Рис. 2. Зависимость резонансного множителя $\xi \frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0 - \nu_{\text{ВН}}}$ от отношения $\frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0}$ при различных значениях ξ . Заштрихована область приближения к резонансу

Fig. 2. Dependence of the resonance multiplier $\xi \frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0 - \nu_{\text{ВН}}}$ on the ratio $\frac{\nu_{\text{ВН}}}{\nu_0}$ at different values of ξ .
The area of approximation to resonance is shaded

Введенная форма множителя позволяет гибко описывать как резонансное усиление, так и его естественное затухание при выходе из области совпадения частот, оставаясь при этом аналитически корректной, непрерывной и пригодной к вариационно-вычислительным процедурам. Подобный подход открывает возможность калибровки модели на основе экспериментальных данных и ее интеграции в более широкий контекст многомасштабного моделирования технологических процессов ионной модификации поверхностей.

Физическая и методологическая мотивация функциональной формы резонансного множителя:

1. *Связь с классической моделью вынужденного резонанса.* Используемая инверсия частотного отношения отражает физику классического вынужденного резонанса, то есть максимальное усиление наблюдается при совпадении возбуждающей частоты $\nu_{\text{ВН}}$ с собственной частотой системы ν_0 , особенно при приближении к резонансу «снизу» (т. е. $\nu_{\text{ВН}} < \nu_0$). Такая форма резонансного множителя объясняет наблюдаемый рост глубины модифицированного слоя при высокочастотном возбуждении материала ионными ударами.

2. *Регуляризация резонанса.* Для устранения численных сингулярностей вблизи точки $\nu_{\text{ВН}} = \nu_0$ в модель введен малый параметр затухания Ψ , обеспечивающий регуляризацию:

- при $\Psi \ll 0,01\nu_0$ резонансный пик становится чрезмерно острым, что может привести к численной неустойчивости;

- при $\Psi \gg 0,3v_0$ резонансный эффект теряет выраженность и «размывается», снижая физическую интерпретируемость модели.

3. *Устойчивость к нелинейным эффектам.* При больших значениях коэффициента усиления $\xi > 5$ возможно проявление нелинейных эффектов, таких как насыщение отклика или запаздывающая релаксация. Это требует дополнительной модификации модели при описании экстремальных режимов возбуждения.

4. *Численная реализуемость.* В отличие от выражений с потенциальной сингулярностью, например $\left(\frac{1}{v_0 - v_{\text{BH}}} \right)$, используемая регуляризованная функция устойчива при численном интегрировании по реальной траектории ионов. Это обеспечивает корректную оценку энергетического вклада без возникновения разрывов и некорректных величин.

5. *Физическая интерпретация.* Величина резонансного множителя $\left(1 + \xi \frac{v_{\text{BH}}}{v_0 - v_{\text{BH}}} \right)$ в регуляризованной форме служит безразмерной поправкой, усиливающей эффективную скорость ионов в момент передачи энергии от возбуждающего поля. Это отражает наблюдаемый эффект роста плотности энергетических флуктуаций при возбуждении вблизи резонансных мод колебаний кристаллической решетки.

Это выражение представляет собой ключевую формулу предлагаемой модели и отражает совокупное влияние следующих факторов:

1) геометрии анодно-катодной и ограничивающей рабочий объем плазмогенератора систем, включая неравномерность межэлектродного промежутка и сложность формы обрабатываемой заготовки, которая напрямую влияет на форму и длину траектории $\vec{r}(s)$, а следовательно, и на интегральную работу поля;

2) состава многокомпонентной плазменной среды, где каждый ионный компонент k вносит свой вклад в общую кинетику за счет различий в массе m_k , заряде q_k и концентрации n_k , что критично для прецизионного управления энергией ионного потока; для количественной оценки вклада различных ионов в результирующую среднюю скорость V_0 в таблице представлены их параметры и рассчитанные относительные характеристики;

3) электромагнитной конфигурации установки, задающей профиль напряженности поля $\vec{E}(\vec{r})$ и определяющей характер распределения энергии в различных зонах плазмы, особенно вблизи катода, где реализуется основной градиент потенциала;

4) резонансных процессов передачи энергии на поверхности заготовки, которые учитываются через введение множителя $\left(1 + \xi \frac{v_0}{v_{\text{BH}}} \right)$, отражающего частотное усиление при совпадении спектра возбуждения с модами колебаний кристаллитов, что позволяет объяснить наблюдаемое в экспериментах превышение глубины ионной модификации по сравнению с предсказаниями классических моделей.

Данный подход особенно эффективен при следующих технологических условиях:

- давление — 1–15 Па;
- напряжение — 500–3500 В;
- частота возбуждающего воздействия — от сотен кГц до нескольких МГц;
- материалы с выраженными фононными спектрами — Ti, Zr, Cr, Al₂O₃ и др.

Ограничения модели включают пренебрежение магнитным дрейфом в периферийных областях ионов, отсутствие учета ионных столкновений на сверхмалых расстояниях (менее 1 нм), а также условную однородность параметров плазмы на масштабах поверхности заготовки.

Параметры ионов: заряд q_k , масса m_k , относительная концентрация n_k ,
удельный заряд и относительный вклад в среднюю скорость V_0

Ion parameters: charge q_k , mass m_k , relative concentration n_k , specific charge and relative contribution to V_0

Ион	Заряд q_k , Кл	Масса m_k , кг	Относительная концентрация n_k	Удельный заряд (отн.)	Вклад в среднюю скорость V_0 (отн.)
Ar ⁺	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$6,633 \cdot 10^{-26}$	0,70	0,3505	0,6907
Ti ⁺	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$7,950 \cdot 10^{-26}$	0,30	0,2925	0,2704
N ⁺	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$2,325 \cdot 10^{-26}$	0,60	1,0000	1,0000
O ⁺	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$2,656 \cdot 10^{-26}$	0,40	0,8754	0,6237
Cr ⁺	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$8,634 \cdot 10^{-26}$	0,25	0,2693	0,2162
Zr ⁴⁺	$6,408 \cdot 10^{-19}$	$1,515 \cdot 10^{-25}$	—	0,6139	$1,3058 \times \text{отн. конц.}$
Fe ³⁺	$4,806 \cdot 10^{-19}$	$9,273 \cdot 10^{-26}$	—	0,7521	$1,4454 \times \text{отн. конц.}$
Ni ²⁺	$3,204 \cdot 10^{-19}$	$9,746 \cdot 10^{-26}$	—	0,4771	$1,1512 \times \text{отн. конц.}$
C ⁴⁺	$6,408 \cdot 10^{-19}$	$1,993 \cdot 10^{-26}$	—	4,6667	$3,6004 \times \text{отн. конц.}$
V ⁵⁺	$8,010 \cdot 10^{-19}$	$8,459 \cdot 10^{-26}$	—	1,3741	$1,9537 \times \text{отн. конц.}$
Co ²⁺	$3,204 \cdot 10^{-19}$	$9,786 \cdot 10^{-26}$	—	0,4751	$1,1488 \times \text{отн. конц.}$
W ⁶⁺	$9,612 \cdot 10^{-19}$	$3,053 \cdot 10^{-25}$	—	0,4569	$1,1266 \times \text{отн. конц.}$
Al ³⁺	$4,806 \cdot 10^{-19}$	$4,480 \cdot 10^{-26}$	—	1,5566	$2,0794 \times \text{отн. конц.}$

Результаты

С целью верификации предложенной модели кинетики ионного потока в тлеющем разряде была выполнена серия численных расчетов скорости ионов вдоль межэлектродного промежутка. Особое внимание уделено проверке роли пространственного распределения электрического поля, геометрии анодно-катодной и ограничивающей рабочий объем плазмогенератора систем и многокомпонентности плазмы (смеси Ar⁺, N⁺, Ti⁺), а также отсутствию резонансного усиления ($\xi = 0$) для чистоты сравнения с базовой моделью.

На рис. 3 представлена сравнительная диаграмма зависимости скорости ионов от координаты в межэлектродном промежутке, полученная на основе формулы V_0 с учетом реальной длины траектории и состава комплексной плазмы при отсутствии резонанса $\xi = 0$. Начальная точка траектории соответствует аноду ($x = 0$), конечная — катоду ($x = 550$ мм), что отражает физически корректное направление движения заряженных частиц.

На рис. 4 представлена зависимость скорости ионов V_0 от координаты x при различных значениях резонансного множителя ξ (0,5, 1,0, 1,5 и 2,0). Для построения использованы параметры: однозарядный ион Ar⁺ ($m = 6,63 \cdot 10^{-26}$ кг), напряженность поля E_0 — 5 В/мм, диапазон координаты от анода (0 мм) до катода (550 мм), при $\nu_0 = 10^6$ Гц, $\nu_{\text{ВН}} = 0,95 \cdot 10^6$ Гц. Кривые построены при отсутствии магнитного поля ($B = 0$), что позволяет выделить вклад резонансного механизма в кинетику ускорения.

В отличие от приближенных оценок, опирающихся на условную толщину катодного слоя, предложенный в работе подход учитывает реальную длину криволинейной траектории ионов, формируемую конкретной электромагнитной конфигурацией системы. Это позволяет более точно описывать характер ускорения ионов в плазме. Особенно важным такой учет оказывается в условиях наличия магнитного поля, при котором ионы совершают спиральные и дрейфовые движения. Эти эффекты существенно влияют как на распределение энергии, так и на пространственную направленность ионного потока, оказывая определяющее воздействие на результат процессов ионной модификации поверхностей. Реализованная модель обеспечивает физически обоснованное и воспроизводимое описание реальных плазменных процессов, тем самым выходя за рамки приближенных схем.

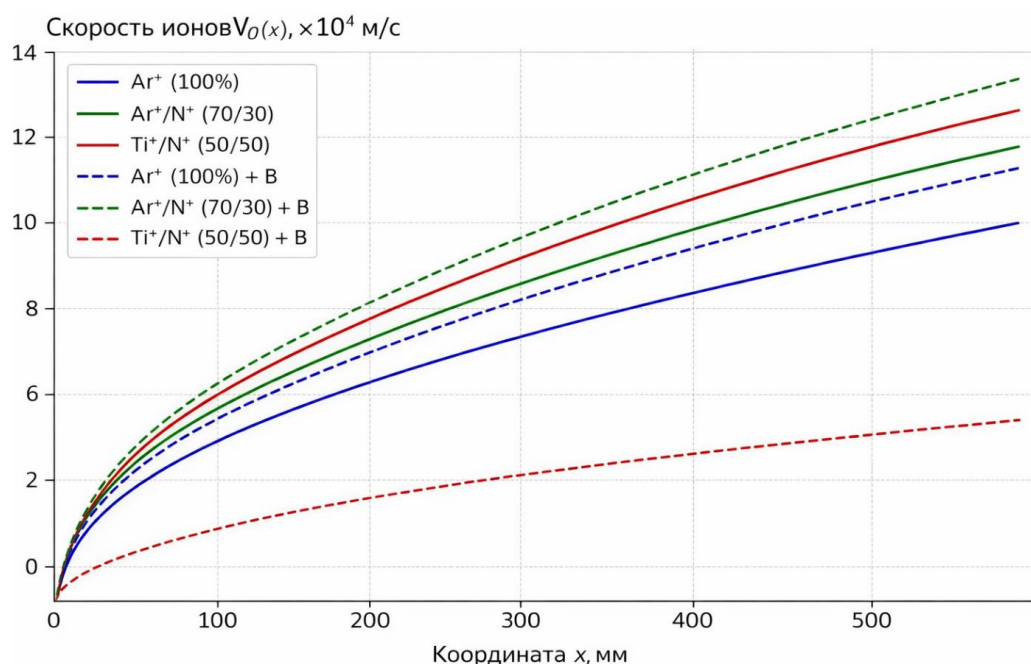


Рис. 3. Зависимость скорости ионов от координаты в межэлектродном промежутке при различных составах потока. Зона I — катодная (470–550 мм), зона II — квазинейтральная (400–470 мм), зона III — анодная (0–400 мм) при давлении в рабочем пространстве плазмогенератора 5–15 Па

Fig. 3. Dependence of the ion velocity on the coordinate in the interelectrode gap for different flow compositions. Zone I is cathode (470–550 mm), zone II is quasi-neutral (400–470 mm), zone III is anode (0–400 mm) at a pressure in the working space of the plasma generator of 5–15 Pa

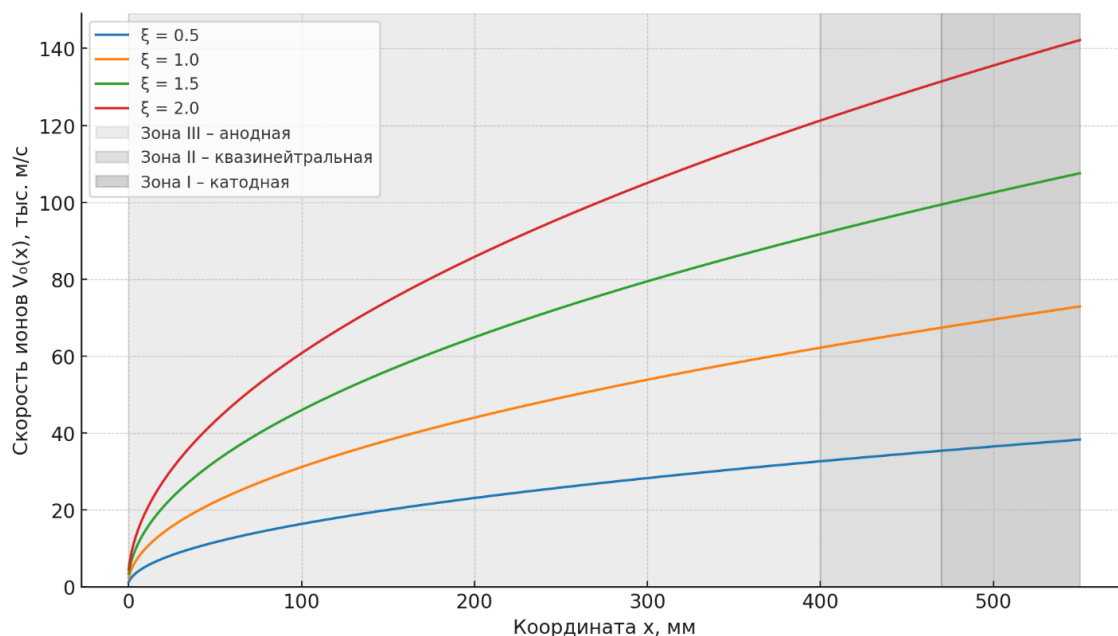


Рис. 4. Зависимость скорости ионов V_0 от координаты при различных значениях резонансного множителя ξ без учета магнитного поля ($B = 0$)

Fig. 4. Dependence of the ion velocity V_0 on the coordinate at different values of the resonant multiplier ξ without taking into account the magnetic field ($B = 0$)

Обсуждение

В рамках настоящего исследования с использованием информационных технологий предложена и реализована модель кинетики многокомпонентного ионного потока, учитывающая реальные условия переноса заряженных частиц в тлеющем разряде. Ее существенным отличием является включение магнитного поля в электромагнитную конфигурацию системы, что позволило описать криволинейные траектории движения ионов, возникающие под действием дрейфовых и спиральных компонент.

Учет магнитного поля ($B \neq 0$) обеспечил более корректное воспроизведение пространственного распределения энергии ионов при воздействии на поверхность заготовки, что особенно важно при модификации деталей сложной формы. Такой подход позволяет отказаться от приближений, основанных на прямолинейной кинематике и условной толщине катодного слоя, которые не отражают влияния телесных углов и пространственной неоднородности плазменного потока.

Включение резонансного множителя ξ , зависящего от отношения собственной и возбуждающей частоты ионов, обеспечило численно устойчивое усиление эффективной скорости частиц без появления сингулярностей, типичных для классических резонансных выражений. Это позволило корректно интегрировать вдоль действительных траекторий ионов, что критично для описания распределения энергии и плотности осаждения.

Сравнение с работами [1, 2, 4–7, 13–17] показывает, что используемый в исследовании резонансный подход соответствует наблюдаемым закономерностям в экспериментах по модификации металлических и композитных материалов поверхностей заготовок в тлеющем разряде. Влияние отношения частот возбуждения и собственной плазменной динамики (резонансная гармоника) на энергию и направленность потока ионов подтверждается [5, 7], где при приближении частот наблюдается усиление энергетического воздействия и улучшение свойств покрытий.

Включение магнитного поля в модельное описание согласуется с результатами [2–4, 13–17], где подчеркивается важность учета криволинейных и дрейфовых траекторий при формировании равномерных и функционально-градиентных слоев на телесных поверхностях. Например, в статье [4] описан вклад угла падения ионов и сложной геометрии деталей в итоговую толщину и равномерность покрытия, что аналогично нашему учету пространственного распределения скоростей и траекторий. В статье [3] акцентируется внимание на необходимости адаптивных моделей при прецизионной модификации сложных форм, где использование прямолинейных приближений приводит к систематическим ошибкам.

Выводы из работ [11, 12] подтверждают наличие резонансных эффектов при взаимодействии ионов с колебательной структурой материала и возможное усиление воздействия при частотном совпадении. Это подтверждает физическую правомерность введения резонансного множителя ξ в выражение для эффективной скорости, а также обосновывает наблюдаемое влияние на локальные параметры осаждения воздействия.

Представленный теоретико-модельный подход обеспечивает физически обоснованное и численно устойчивое описание процесса модификации, превосходя по точности приближенные модели с прямолинейным переносом. Он применим в задачах высокоточной настройки параметров ионной обработки, включая микроструктурирование, управление дальнедействующим эффектом и градиентом свойств в сложных элементах конструкций.

Заключение

В настоящей работе с использованием информационных технологий разработана модель кинетики ионного потока, предназначенная для описания плазменной модификации сложных поверхностей в условиях тлеющего разряда. Учтены пространственно-временные зависимости скорости ионов, резонансное взаимодействие между частотой возбуждающего поля и внутренними колебаниями материала, а также вклад магнитного поля в формирование криволинейных траекторий.

Разработанный математический аппарат обеспечивает согласование модели с физикой процесса и может быть применен для расчета распределения энергии, скорости и флюенса в реальных геометрических условиях. Результаты сопоставлены с данными современной научной литературы, что подтверждает обоснованность выбранного подхода.

Модель может быть использована для оптимизации режимов плазменной обработки в условиях тлеющего разряда, а также при проектировании новых технологических процессов прецизионной модификации конструкционных материалов.

Список источников

1. Rebrov E. V., Kim D. S., Ivanov S. M. Optimization of plasma-assisted surface treatment technologies for complex-shaped parts // *Surface & Coatings Technology*. 2022. Vol. 426. P. 127766. DOI:10.1016/j.surfcoat.2021.127766
2. Sundararajan G., Rao D. N., Prasad K. Thermal spray and plasma coating technologies: state-of-the-art and future trends // *Surface & Coatings Technology*. 2018. Vol. 349. P. 610–631. DOI:10.1016/j.surfcoat.2018.05.070
3. Wang L., Xu J., Zeng X. Review on optimization of plasma surface modification in advanced manufacturing // *Intern. J. Adv. Manufacturing Technol.* 2022. Vol. 120, No. 5. P. 1847–1860. DOI:10.1007/s00170-021-08042-6
4. Impact of geometric form and incident ion angle on coating uniformity in plasma modification / Y. Zhou [et al.] // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2022. Vol. 42. P. 841–857. DOI:10.1007/s11090-022-10247-2
5. Effect of ion energy on the microstructure and properties of titanium nitride thin films deposited by HPPMS / D. Ma [et al.] // *Coatings*. 2021. Vol. 11, No. 5. P. 579. DOI:10.3390/coatings11050579
6. Chung C. K., Chen Y. C. Plasma-induced surface modification for microelectromechanical systems // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, No. 10. P. 4497–4501. DOI:10.1016/j.tsf.2006.11.029
7. Effect of plasma treatment on titanium surface microhardness and wear resistance / K. Lang [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2023. Vol. 133, No. 6. Article ID: 065303. DOI:10.1063/5.0133852
8. Application of advanced surface modification techniques in titanium implants: strategies for antibacterial and osseointegration enhancement / P. Yuan [et al.] // *J. Mater. Chem. B*. 2024. Vol. 12. P. 10516–10549. DOI:10.1039/D4TB00436K
9. A comprehensive review of surface modification techniques for enhancing the biocompatibility of 3D printed titanium implants / S. Long [et al.] // *Coatings*. 2023. Vol. 13, No. 11. Article ID: 1917. DOI:10.3390/coatings13111917
10. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2005. 728 p.
11. Tolk N. H., Ruzic D. N. Resonance-enhanced damage in crystal lattices under ion bombardment // *Springer Handbook of Surface Science* / eds. H. Luth [et al.]. Berlin: Springer, 2020. P. 313–328. DOI:10.1007/978-3-662-56925-1_9
12. Resonant striations in RF plasma due to ion-ion frequency matching / Y. Liu [et al.] // *J. Vacuum Sci. & Technol. A*. 2016. Vol. 34, No. 2. P. 021302. DOI:10.1116/1.4942009
13. Логвин В. А., Терешко И. В., Шептунов С. А. Изменение дислокационной структуры α -Fe в результате воздействия тлеющего разряда // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2018. № 3. С. 47–56.
14. Логвин В. А., Терешко И. В., Шептунов С. А. Использование тлеющего разряда для изменения дислокационной структуры быстрорежущей стали // *Научные технологии в машиностроении*. 2018. № 12. С. 21–27.
15. Логвин В. А., Терешко И. В., Шептунов С. А. Изменение дислокационной структуры металлов после воздействия тлеющего разряда // *Металлообработка*. 2018. № 6. С. 45–51.
16. Логвин В. А. Формирование спектра энергетического воздействия плазмы тлеющего разряда в автоматизированной технологической среде // *Перспективные направления развития технологий машиностроения и металлообработки: тез. докл. 34-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 28 марта 2019 г.)* / отв. ред. В. К. Шелег. Минск: Бизнесофсет, 2019. С. 115–116.
17. Logvin V. A., Yakhutlov U. M. Using photodiodes and inductive sensors in the automated control system and management quality when processing tools in a glow discharge // *Proc. 2017 Intern. Conf. “Quality Management, Transport and Information Security, Information Technologies” (IT&QM&IS)*. 2020.

References

1. Rebrov E. V., Kim D. S., Ivanov S. M. Optimization of plasma-assisted surface treatment technologies for complex-shaped parts. *Surface & Coatings Technology*, 2022, Vol. 426, pp. 127766. DOI:10.1016/j.surfcoat.2021.127766
2. Sundararajan G., Rao D. N., Prasad K. Thermal spray and plasma coating technologies: state-of-the-art and future trends. *Surface & Coatings Technology*, 2018, Vol. 349, pp. 610–631. DOI:10.1016/j.surfcoat.2018.05.070
3. Wang L., Xu J., Zeng X. Review on optimization of plasma surface modification in advanced manufacturing. *Intern. J. Adv. Manufacturing Technol.*, 2022, Vol. 120, No. 5, pp. 1847–1860. DOI:10.1007/s00170-021-08042-6
4. Zhou Y., Wang H., Zuo Q., Tang W. Impact of geometric form and incident ion angle on coating uniformity in plasma modification. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2022, Vol. 42, pp. 841–857. DOI:10.1007/s11090-022-10247-2

5. Ma D., Deng Q., Liu H., Leng Y. Effect of ion energy on the microstructure and properties of titanium nitride thin films deposited by HPPMS. *Coatings*, 2021, Vol. 11, No. 5, pp. 579. DOI:10.3390/coatings11050579
6. Chung C. K., Chen Y. C. Plasma-induced surface modification for microelectromechanical systems. *Thin Solid Films*, 2007, Vol. 515, No. 10, pp. 4497–4501. DOI:10.1016/j.tsf.2006.11.029
7. 10Lang K., Gong X., Wei J., Zhou Z. Effect of plasma treatment on titanium surface microhardness and wear resistance. *J. Appl. Phys.*, 2023, Vol. 133, No. 6, Article ID: 065303. DOI:10.1063/5.0133852
8. Yuan P., Chen M., Lu X., Yang H., Zhang H. Application of advanced surface modification techniques in titanium implants: strategies for antibacterial and osseointegration enhancement. *J. Mater. Chem. B*, 2024, Vol. 12, pp. 10516–10549. DOI:10.1039/D4TB00436K
9. Long S., Zhu J., Jing Y., He S., Cheng L., Shi Z. A comprehensive review of surface modification techniques for enhancing the biocompatibility of 3D printed titanium implants. *Coatings*, 2023, Vol. 13, No. 11, Article ID: 1917. DOI:10.3390/coatings13111917
10. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Hoboken, Wiley, 2005, 728 p.
11. Tolk N. H., Ruzic D. N. Resonance-enhanced damage in crystal lattices under ion bombardment. *Springer Handbook of Surface Science*. Berlin, Springer, 2020, pp. 313–328. DOI:10.1007/978-3-662-56925-1_9
12. Liu Y., Schuengel E., Korolov I., Donkó Z., Wang Y.-N., Schulze J. Resonant striations in RF plasma due to ion-ion frequency matching. *J. Vacuum Sci. & Technol. A*, 2016, Vol. 34, No. 2, p. 021302. DOI:10.1116/1.4942009
13. Logvin V. A., Tereshko I. V., Sheptunov S. A. Izmenenie dislokatsionnoi struktury α -Fe v rezul'tate vozdeistviya tleyushchego razryada [Change in the dislocation structure of α -Fe under glow discharge exposure]. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Bryansk State Technical University], 2018, No. 3, pp. 47–56. (In Russ.).
14. Logvin V. A., Tereshko I. V., Sheptunov S. A. Ispol'zovanie tleyushchego razryada dlya izmeneniya dislokatsionnoi struktury bystrorezhushchei stali [Use of glow discharge to modify the dislocation structure of high-speed steel]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii* [Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering], 2018, No. 12, pp. 21–27. (In Russ.).
15. Logvin V. A., Tereshko I. V., Sheptunov S. A. Izmenenie dislokatsionnoi struktury metallov posle vozdeistviya tleyushchego razryada [Change in the dislocation structure of metals after glow discharge exposure]. *Metallrobrabotka* [Metalworking], 2018, No. 6, pp. 45–51. (In Russ.).
16. Logvin V. A. Formirovanie spektra energeticheskogo vozdeistviya plazmy tleyushchego razryada v avtomatizirovannoi tekhnologicheskoi srede [Formation of the energy impact spectrum of glow-discharge plasma in an automated technological environment]. *Perspektivnye napravleniya razvitiya tekhnologii mashinostroeniya i metalloobrabotki: tezisy dokladov 34-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii (Minsk, 28 marta 2019 g.)* [Prospective directions for the development of mechanical engineering and metalworking technologies: abstracts of the 34th International Scientific and Technical Conference]. Minsk, Biznesofset, 2019, pp. 115–116. (In Russ.).
17. Logvin V. A., Yakhutlov U. M. Using photodiodes and inductive sensors in the automated control system and management quality when processing tools in a glow discharge. *Proceedings of the 2017 International Conference “Quality Management, Transport and Information Security, Information Technologies” (IT&QM&IS)*, 2020.

Информация об авторах

А. А. Татарканов — соискатель;

В. А. Логвин — кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлорежущие станки и инструменты»;

С. А. Шептунов — доктор технических наук, профессор, директор.

Information about the authors

A. A. Tatarkanov — Applicant;

V. A. Logvin — PhD (Engineering), Associate Professor of the Department of Metal-Cutting Machines and Tools;

S. A. Sheptunov — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Director.

Статья поступила в редакцию 05.03.2026; одобрена после рецензирования 27.05.2026; принята к публикации 27.05.2026.
The article was submitted 05.03.2026; approved after reviewing 27.05.2026; accepted for publication 27.05.2026.

Научная статья
УДК 537(525+533.9)+519.6
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.015

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА SLR ДЛЯ ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

**Аслан Адальбиевич Татарканов¹, Владимир Александрович Логвин²,
Сергей Александрович Шептунов³**

^{1,3}*Институт конструкторско-технологической информатики РАН, Москва, Россия*

²*Белорусско-Российский университет, Могилёв, Республика Беларусь*

¹*tatarkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7334-6318>*

²*logvinvladim@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9870-7739>*

³*ship@ikti.org.ru*

Аннотация

С использованием информационных технологий реализован параметрический подход к оценке неоднородности модифицированного поверхностного слоя на заготовках сложной формы, основанный на применении степени локального реагирования (SLR — Sensitivity Level for Response). Изменение чувствительности критерия к локальным вариациям глубины модифицированного слоя позволяет количественно оценивать степень его однородности. Предлагаемый подход обеспечивает избирательный учет экстремальных дефектов, критичных для функционального состояния рабочих сопрягаемых поверхностей в прецизионных изделиях, и в этом отношении он обладает большей информативностью по сравнению с традиционными дисперсионными характеристиками. При построении модели использован вариационный формализм, учитывающий геометрию объекта, пространственное распределение ионного потока и эффект экранирования. Проведено численное моделирование для сферических заготовок, выполнено сопоставление расчетных данных с результатами экспериментальных измерений методами XPS и GD-OES, а также проанализирована чувствительность модели при различных режимах обработки в тлеющем разряде. Полученные результаты демонстрируют высокую точность модели ($MAE = 10,4$ нм, $R^2 = 0,96$) и подтверждают практическую применимость предложенного подхода для оптимизации технологических режимов и построения систем контроля качества при обработке поверхностей сложной формы.

Ключевые слова:

ионно-плазменная модификация, однородность модифицированного слоя, степень локального реагирования (SLR), толщина модифицированного слоя, плазменная обработка, тлеющий разряд, контроль качества, детали сложной формы, XPS, GD-OES

Для цитирования:

Татарканов А. А., Логвин В. А., Шептунов С. А. Использование параметра SLR для оценки локальной неоднородности модифицированного слоя на поверхностях сложной формы при обработке в тлеющем разряде // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 160–176. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.015

Original article

USING THE SLR PARAMETER TO ASSESS LOCAL HETEROGENEITY OF THE MODIFIED LAYER ON COMPLEX-SHAPED SURFACES DURING GLOW DISCHARGE PROCESSING

Aslan A. Tatarkanov¹, Vladimir A. Logvin², Sergey A. Sheptunov³

^{1,3}*Institute of Design-Technological Informatics of the RAS, Moscow, Russia*

²*Belarusian-Russian University, Mogilev, Republic of Belarus*

¹*tatarkanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7334-6318>*

²*logvinvladim@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-9870-7739>*

³*ship@ikti.org.ru*

Abstract

Using information technologies, a parametric approach to assessing the heterogeneity of a modified surface layer on complex-shaped workpieces has been implemented based on the use of the Sensitivity Level for Response (SLR). Varying the sensitivity of the criterion to local changes in the depth of the modified layer makes it possible to quantitatively evaluate the degree of its uniformity. The proposed approach provides selective accounting of extreme defects that are critical for the functional state of working mating surfaces in precision products and is

therefore more informative than conventional dispersion-based characteristics. The model is based on a variational formalism that takes into account the geometry of the object, the spatial distribution of the ion flow, and the shielding effect. Numerical simulation was performed for spherical workpieces, the calculated data were compared with experimental measurements obtained by XPS and GD-OES methods, and the sensitivity of the model under various glow-discharge processing conditions was analyzed. The obtained results demonstrate high model accuracy ($MAE = 10.4 \text{ nm}$, $R^2 = 0.96$) and confirm the practical applicability of the proposed approach for optimizing process parameters and developing quality control systems for the treatment of complex-shaped surfaces.

Keywords:

ion-plasma modification, uniformity of the modified layer, Sensitivity Level for Response (SLR), modified layer thickness, plasma treatment, glow discharge; quality control, complex-shaped parts, XPS, GD-OES

For citation:

Tatarkanov A. A., Logvin V. A., Sheptunov S. A. Using the SLR parameter to assess local heterogeneity of the modified layer on complex-shaped surfaces during glow discharge processing // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 160–176. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.015

Введение

Однородность модифицированного поверхностного слоя относится к числу ключевых характеристик, определяющих надежность и функциональную стабильность изделий, применяемых в высокотехнологичных областях, включая авиакосмическое приборостроение, имплантационную медицину, микроэлектронику и герметичные механические системы [1–3]. Для таких объектов критическое значение имеют точность сопряжений, ограниченность полей допусков и устойчивость к переменным нагрузкам, поскольку даже единичные субмикронные неоднородности поверхностного слоя способны инициировать локальный перегрев, перераспределение остаточных напряжений, усталостное разрушение, а также ухудшение адгезионных и трибологических свойств.

В инженерной практике равномерность распределения покрытия или модифицированного слоя традиционно оценивают с использованием интегральных статистических показателей, таких как дисперсия, стандартное отклонение, коэффициент вариации, асимметрия и эксцесс [4, 5]. Эти характеристики удобны при массовом контроле, поскольку дают обобщенное представление о состоянии поверхности. Вместе с тем их применение оказывается ограниченным в тех случаях, когда решающее значение имеют локализованные аномалии, а допустимые градиенты толщины слоя минимальны. В подобных условиях усредняющие показатели нередко не отражают фактическую структуру пространственной неоднородности.

Экспериментальные исследования показывают, что даже при сравнительно малых значениях стандартного отклонения могут сохраняться выраженные локальные перепады толщины, существенно влияющие на эксплуатационные свойства покрытия [6, 7]. Такие отклонения особенно опасны для плотных сопряжений, многослойных интерфейсов и изделий, работающих в условиях термоциклирования. Их характерной особенностью является высокая пространственная локализация: длина корреляции может составлять всего 1–2 мм, а сама неоднородность нередко выходит за пределы разрешающей способности стандартных контрольных процедур. Это указывает на недостаточность критериев, ориентированных исключительно на глобальную вариацию параметров, и подтверждает необходимость использования показателей, способных выявлять тонкую пространственную структуру распределения толщины в пределах параметрической сетки поверхности.

Значимость такого подхода возрастает при анализе деталей сложной геометрии. В этих условиях эксплуатационные характеристики определяются не только средним уровнем равномерности, но также наличием локальных градиентов, которые могут становиться источниками ускоренного износа, деламинации и накопления напряжений. Согласно имеющимся данным, существенная доля отказов микросборок и сенсорных элементов с тонкопленочными покрытиями инициируется именно в зонах резких локальных перепадов толщины, не фиксируемых стандартными статистическими критериями [7, 8]. Сходные закономерности отмечены и для многослойных структур, где микродефекты в области межфазных границ оказываются определяющим фактором деградации покрытия [4, 5].

При обработке объектов сложной формы задача дополнительно затруднена выраженной анизотропией распределения потока осаждаемых частиц. Геометрия поверхности, экранирование отдельных участков и пространственная неравномерность воздействия приводят к формированию локальных максимумов и минимумов толщины, которые не всегда выявляются при использовании

традиционных интегральных метрик. В связи с этим возрастает интерес к аналитическим инструментам, позволяющим одновременно учитывать общие тенденции распределения толщины и выделять критические локальные флуктуации, имеющие непосредственное инженерное значение.

Актуальность разработки таких критериев усиливается в случае применения интеллектуальных технологических платформ и систем inline-метрологии, ориентированных на оперативный контроль параметров модифицированного слоя в режиме реального времени. В подобных системах требуется показатель, который был бы чувствителен к масштабу локальной неоднородности, адаптируем к различным условиям обработки и пригоден для включения в процедуры автоматизированного анализа качества.

Цель настоящего исследования — с помощью информационных технологий обосновать использование такого адаптивного критерия, как степень локального реагирования (SLR — Sensitivity Level for Response), представляющего параметризуемую метрику, чувствительную к пространственным перепадам между соседними точками параметрической сетки, для оценки качества однородности модифицированного поверхностного слоя при обработке в тлеющем разряде. При $SLR \approx 1$ интегральный показатель стремится к классическому среднему абсолютному отклонению и описывает усредненную равномерность. При увеличении значения параметра вклад экстремальных локальных вариаций существенно возрастает, позволяя акцентировать внимание на точечных аномалиях — особенно в зонах плотных сопряжений и стыков, а также интерфейсов. Возможность изменения чувствительности позволяет использовать данную метрику как в задачах статистического мониторинга, так и в высокоточном выявлении дефектов с инженерной значимостью.

Методология и структура модели

Разработка универсального количественного критерия, способного адекватно отражать как общую равномерность модифицированного слоя, так и наличие локальных аномалий, требует построения параметрически управляемой модели, связанной с реальной топографией обрабатываемой поверхности. Предлагаемый подход основан на трактовке поверхности заготовки как параметризованного двумерного многообразия $S(u, v)$, по которому осуществляется распределение толщины модифицированного слоя в результате воздействия ионного потока.

Модель основана на близко- и дальнедействующем эффектах, а толщина модифицированного поверхностного слоя в каждой точке поверхности определяется не только глобальными параметрами процесса — такими, как плотность потока ионов или длительность обработки, но и локальными геометрическими и физическими условиями (угол падения частиц, распределение флюенса, степень экранирования и коэффициент внедрения). Математическое описание пространственного распределения энергетического воздействия в глубину от поверхности в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов требует учета локальной анизотропии взаимодействия ионов с поверхностью, а также пространственной связности в пределах окрестностей каждой точки сетки.

В рамках данной концепции распределение однородности модификации поверхностного слоя представляется как результирующее поле $h_i(u, v)$, полученное в результате свёртки потока ионов с локальными свойствами поверхности. Модель позволяет описывать физически обоснованное распределение степени модификации поверхностного слоя в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов по сложной поверхности, включая криволинейные участки, сопряжения, тени и зоны с нарушенной симметрией.

Зависимость (1) позволяет оценивать изменение величины толщины модифицированного поверхностного слоя материала заготовки в конкретной точке поверхности $h_i(u, v)$ в результате воздействия ионного потока и проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

$$h_i(u, v) = \kappa_h \Phi_i(u, v) K_{\text{прилип } i}(u, v) \left[1 - \beta \sin^2 \alpha_i(u, v) + \gamma_T T_i(u, v) + \sum_m \eta_m P_m \right], \quad (1)$$

где κ_h — коэффициент пересчета дозы в толщину модифицированного слоя; $K_{\text{прилип } i}(u, v)$ — коэффициент внедрения ионов в поверхность; β — эмпирический коэффициент угловой корректировки;

γ_T — коэффициент температурной чувствительности процесса; $T_i(u, v)$ — локальная температура поверхности в точке (u, v) .

Толщина модифицированного поверхностного слоя в каждой точке поверхности зависит не только от флюенса, то есть числа ионов, достигших поверхности, но и от эффективности их воздействия, угла падения, температурных эффектов, а также локальных особенностей геометрии и параметров плазмы.

Коэффициент $\gamma_T T_i(u, v)$ описывает влияние локального температурного режима, формируемого в результате длительного воздействия ионов высокой энергии. В условиях тлеющего разряда, особенно при высоком давлении или плотности тока, поверхность заготовки может локально в микрообъемах нагреваться до температур порядка 3000–4000 °К. Это приводит к испарению микрочастиц материала с обрабатываемой поверхности и образцов испарителей, расположенных на катодном столе, что существенно влияет:

- на состав ионов в плазме (дополнение газовых ионов ионами металлов);
- на энергетическую структуру потока (за счет рекомбинации и переускорения);
- на эффективность модификации (например, при микролегировании поверхностного слоя).

Визуализация этого распределения представлена в виде цветовой карты (рис. 1), где локальные неоднородности выделены красными окружностями (для удобства идентификации зон с критическими перепадами). Карта служит наглядным инструментом для анализа равномерности процесса воздействия и дальнейшей оптимизации технологического процесса, учитывая сложную геометрию заготовки и специфические условия воздействия.

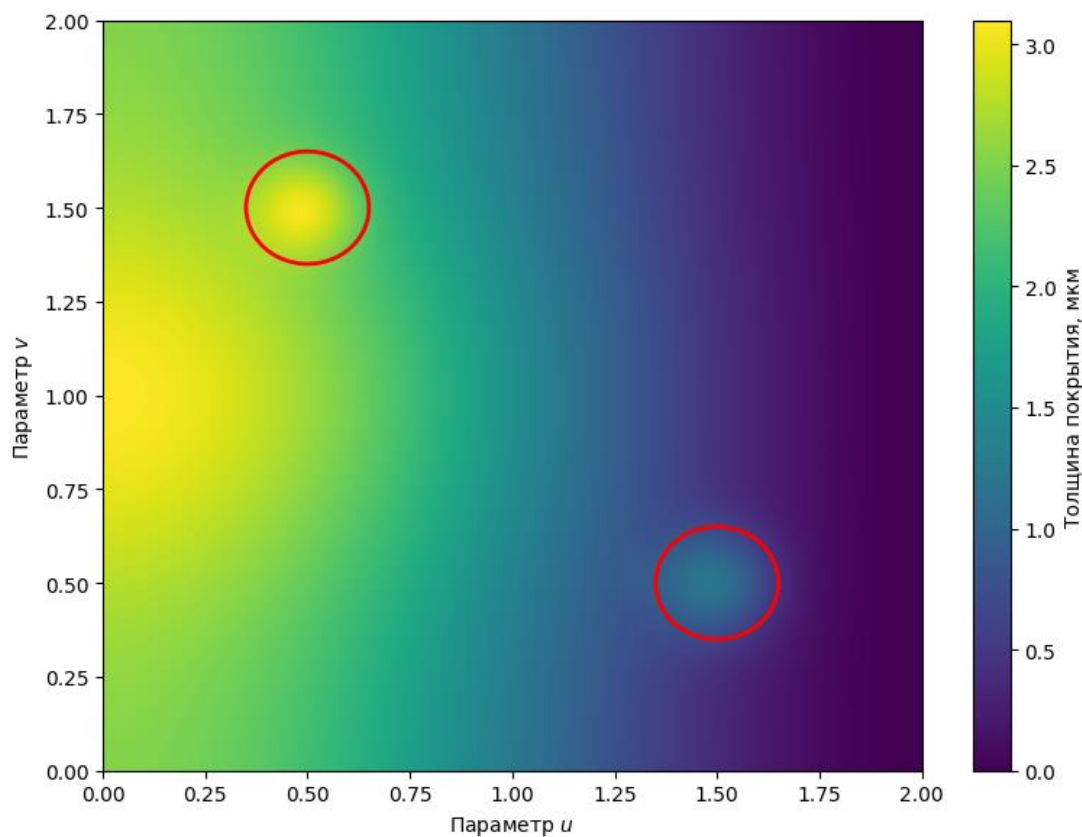


Рис. 1. Карта распределения толщины модифицированного поверхностного слоя заготовки с выделением локальных неоднородностей красным цветом

Fig. 1. Map of the thickness distribution of the modified surface layer of the workpiece with the highlighting of local inhomogeneities in red

Коэффициент пересчета дозы в толщину модифицированного слоя:

$$\kappa_h = \frac{M}{\rho N_A \cdot q}, \quad (2)$$

где M — молярная масса материала образцов испарителей, присутствующих в комплексной плазме, г/моль; ρ — плотность твердого слоя, г/см³, N_A — число Авогадро [$6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль]; q — среднее количество ионов, участвующих в формировании одного атома на поверхности заготовки при осаждении из комплексной плазмы (учет степени ионизации, валентности).

Коэффициент адгезии ионов к поверхности заготовки:

$$K_{\text{прилип } i}(u, v) = \begin{cases} K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T_i(u, v)}\right), & T \geq 300 \text{ K} \\ K_{\text{хол}}, & T < 300 \text{ K} \end{cases}, \quad (3)$$

где K_0 — предэкспоненциальный фактор (характерный для материала); $K_{\text{хол}} \approx 0,003$ — эмпирическое значение коэффициента адгезии при «холодной» ионной модификации; E_a — энергия активации адсорбции [эВ]; k_B — постоянная Больцмана; $T_i(u, v)$ — локальная температура поверхности заготовки в месте удара иона.

После установления распределения толщины модифицированного поверхностного слоя на поверхности заготовки в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов с использованием уравнения (1) необходимо решить задачу количественной оценки равномерности полученного модифицированного поверхностного слоя. В классических подходах для этих целей используют среднеквадратичные отклонения или дисперсию толщины модифицированного поверхностного слоя относительно среднего значения. Однако такой подход не всегда отражает реальные эксплуатационные требования к сопрягаемым поверхностям деталей сложной формы.

Для высокоточных узлов критичны не только средние отклонения, но и наличие локальных дефектов модифицированного поверхностного слоя — резких перепадов толщины между соседними участками, способных привести к ускоренному износу или проблемам в сборке. Именно такие локальные аномалии традиционные интегральные критерии зачастую «скрывают».

Для более точной и практически значимой оценки проявления близко- и дальнедействующего эффектов по равномерности модифицированного поверхностного слоя в данной работе предложен критерий локальных перепадов толщины модифицированного слоя, формализованный с использованием параметризации поверхности через $S_i(u, v)$. Его сущность состоит в следующем:

1. Для каждой точки поверхности заготовки вычисляется абсолютная разница между толщиной модифицированного слоя в данной точке и толщиной в ближайших соседних точках.

2. Далее эти значения усредняются по всей поверхности заготовки.

Математически этот критерий можно формализовать следующим образом: пусть поверхность заготовки параметризована координатами (u, v) , а толщина модифицированного слоя в данной точке определяется по зависимости (1) как $h_i(u, v)$. Для каждой точки (u, v) выделяется множество ближайших соседних точек по сетке. В большинстве практических случаев в качестве соседей принимаются точки, которые имеют с данной общую грань или находятся на минимальном расстоянии по сетке (например, 4 точки по сторонам для прямоугольной сетки или 6 — для треугольной).

Для анализа пространственной неоднородности модифицированного слоя, формируемой при ионной обработке деталей сложной формы, недостаточно учитывать лишь среднее значение толщины покрытия воздействия. На практике существенную роль играют резкие локальные перепады, связанные как с особенностями геометрии, так и с неравномерным распределением параметров плазмы. В условиях прецизионных технологий такие отклонения критичны для свойств изделия (адгезия, микротвердость, износостойкость), поэтому необходим универсальный количественный

показатель, способный с высокой чувствительностью фиксировать даже небольшие локальные флуктуации толщины модифицированного поверхностного слоя в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

Для повышения чувствительности к резким локальным неоднородностям и количественной гибкости критерия в данной работе вводится адаптивная мера локальных перепадов, позволяющая по-разному учитывать вклад средних и экстремальных изменений толщины модифицированного поверхностного слоя в итоговую оценку. В отличие от традиционных средних и дисперсионных характеристик, используется подход, при котором пользователь сам задает «жесткость контроля» локальных дефектов посредством специально определяемого управляющего параметра.

При малых значениях SLR агрегированный перепад стремится к классическому среднему абсолютных разностей, а при их увеличении существенно усиливается влияние экстремальных (максимальных) перепадов в локальном окружении. Это позволяет целенаправленно адаптировать математический аппарат под реальные технологические задачи — от выявления общего уровня неоднородности до жесткой фильтрации и поиска отдельных критических дефектов в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

В качестве вариационного показателя для каждой точки i вводится нелинейная норма локальных перепадов:

$$\Delta h_i^{(\text{SLR})} = \left(\frac{1}{M_i} \sum_{m=1}^{M_i} |h_i(u_i, v_i) - h_i(u_{i,m}, v_{i,m})|^{(\text{SLR})} \right)^{1/(\text{SLR})}, \quad (4)$$

где M_i — число ближайших соседей для точки i на параметрической сетке; $u_{i,m}, v_{i,m}$ — параметры m -го соседа точки i ; $h_i(u, v)$ — локальная толщина модифицированного поверхностного слоя, рассчитанная по зависимости (1); SLR — степень локального реагирования.

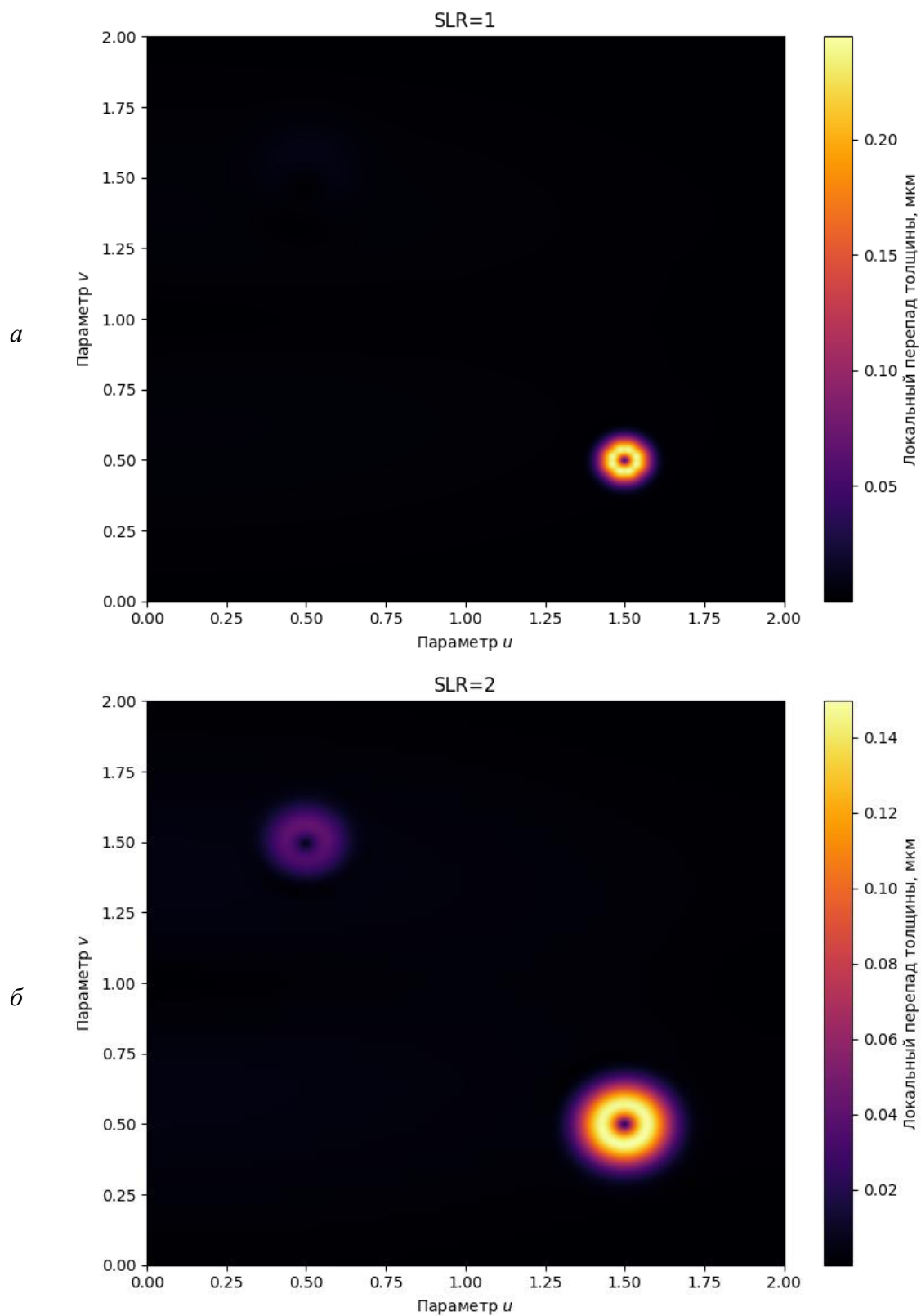
Зависимость (4) позволяет количественно учитывать вклад экстремальных скачков толщины модифицированного поверхностного слоя в интегральную оценку, гибко балансируя между статистическим усреднением и акцентом на максимальных перепадах (рис. 2).

Приведенная метрика $\Delta h_i^{(\text{SLR})}$, основанная на анализе локальных перепадов толщины в параметрическом пространстве поверхности (u, v) , учитывает исключительно двумерную вариативность, то есть флуктуации в пределах самой поверхности детали. При этом она не отражает возможных вертикальных (глубинных) колебаний толщины слоя вдоль нормали к поверхности, которые, как показывают экспериментальные исследования, могут носить регулярный или квазипериодический характер в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

Осцилляции толщины вдоль оси роста покрытия были зафиксированы, например, при ионно-плазменной имплантации многокомпонентных металлов и при нанесении покрытий в нестабильных режимах PVD/PECVD-процессов [7, 9]. На этих режимах наблюдается чередование более и менее плотных подслоев, что обусловлено флуктуациями параметров ионного потока во времени в результате проявления близкодействующего эффекта, резонансной локализацией дефектов и изменением скорости роста вследствие поверхностной реконструкции в результате проявления дальнедействующего эффектов.

Важно отметить, что вертикальные неоднородности не связаны с геометрической анизотропией поверхности и не проявляются в пределах горизонтального сечения, но могут существенно повлиять на механические, трибологические и барьерные свойства слоя, а также на долговечность покрытия при циклических нагрузках [6, 8].

Для учета глубинных нестабильностей в рамках предлагаемой модели вводится корректирующий показатель вертикальных осцилляций, определяемый на основе амплитуды и длины волны наблюдаемых флуктуаций в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов. В совокупности с поверхностной метрикой он формирует обобщенный критерий, позволяющий учитывать пространственную неоднородность слоя как в плоскости, так и вдоль нормали, что особенно актуально для задач функциональной диагностики модифицированного поверхностного слоя в реальных эксплуатационных условиях.



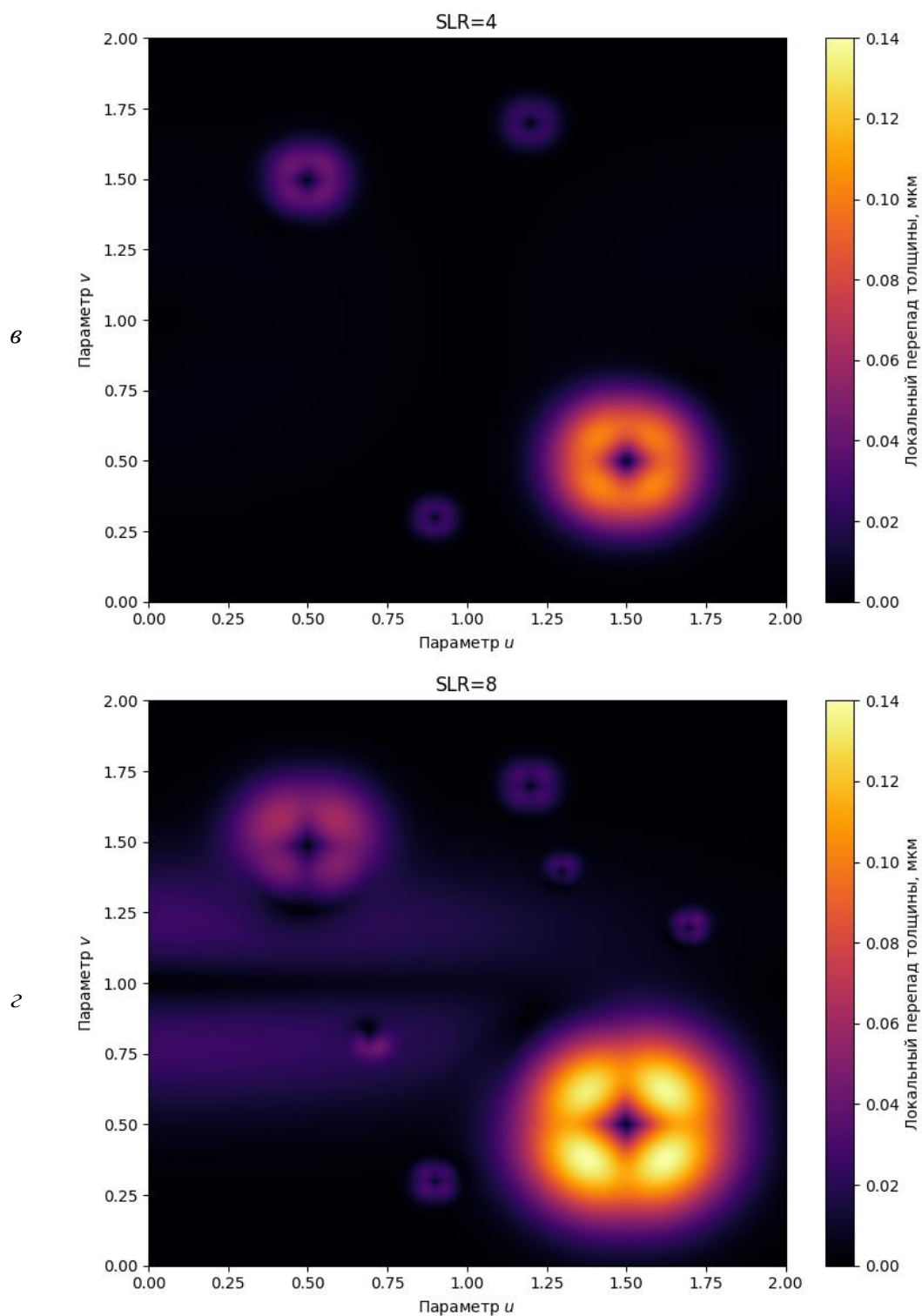


Рис. 2. Карты локальных перепадов толщины модифицированного поверхностного слоя для различных значений степени локального реагирования SLR, демонстрирующие необходимость выделения локальных дефектов с ростом этого параметра

Fig. 2. Maps of local differences in the thickness of the modified surface layer for various values of the degree of local SLR response, demonstrating the need to isolate local defects with an increase in this parameter

Для учета этих вертикальных эффектов вводится корректирующий глубинный показатель:

$$\Delta h_i^{(\text{ОЦ})} = A \cdot \sin \left(\frac{2\pi h_i(u, v)}{\lambda_{\text{ОЦ}}} \right), \quad (4a)$$

где A — амплитуда глубинных осцилляций (определяется по эксперименту, например, 30–50 нм); $\lambda_{\text{ОЦ}}$ — характерная длина волны осцилляций, мм; $h_i(u, v)$ — локальная толщина модифицированного поверхностного слоя, рассчитанная по зависимости (1).

Критерий равномерности модифицированного поверхностного слоя по всей поверхности заготовки определяется как среднее значение локальных SLR:

$$G_{\text{SLR}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\Delta h_i^{(\text{SLR})} + A \cdot \sin \left(\frac{2\pi h_i(u, v)}{\lambda_{\text{ОЦ}}} \right) \right), \quad (5)$$

где N — общее число узлов параметрической сетки; $\Delta h_i^{(\text{SLR})}$ — значение локального критерия, рассчитанное для точки i по зависимости (4).

Предложенный интегральный критерий, в отличие от классических подходов, обладает настраиваемой чувствительностью к локальным неоднородностям благодаря введенному управляющему параметру SLR. Это позволяет использовать единую математическую конструкцию для анализа как средней равномерности модифицированного поверхностного слоя, так и для детектирования резких аномалий, критичных для сопрягаемых и функциональных поверхностей деталей.

Интегральный критерий G_{SLR} количественно характеризует средний уровень локальных перепадов толщины модифицированного поверхностного слоя с учетом степени локального реагирования, что позволяет объективно оценивать не только общую однородность упрочненного поверхностного слоя, но и выявлять опасные локальные аномалии. Введенная в работе адаптивность критерия по параметру SLR обеспечивает его применимость для оценки качества сопрягаемых поверхностей реальных деталей сложной пространственной формы, где классические подходы недостаточно чувствительны к дефектам, возникающим на участках с резкой сменой геометрии.

При SLR, равном 1, критерий сводится к классическому среднему абсолютному перепаду, при котором все локальные перепады толщины учитываются равномерно. Такой режим подходит для общего статистического контроля и оценки усредненной однородности модифицированного поверхностного слоя. С увеличением значения SLR возрастает вклад наиболее крупных локальных перепадов, например, при SLR, равном 4, значения перепадов, значительно превышающих средний уровень, оказывают существенное влияние на итоговую величину критерия, что позволяет выявлять и количественно оценивать единичные, но критически важные дефекты.

В предельном случае при очень больших значениях SLR (более 8–10) интегральный критерий становится практически равен максимуму локальных перепадов модифицированного поверхностного слоя. Это обеспечивает максимальную чувствительность к опасным аномалиям в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов, что особенно актуально для контроля поверхностей высокоточных и ответственных деталей.

Параметр степени локального реагирования (SLR) не меняет исходные данные в распределении толщины модифицированного поверхностного слоя, а регулирует способ их обработки и интерпретации при расчете интегрального критерия равномерности G_{SLR} .

Одни и те же исходные данные, обработанные с разными значениями SLR, обеспечивают различные оценки модифицированного поверхностного слоя:

- при малом значении SLR оценка отражает усредненную однородность, где даже значительные дефекты «размываются» среди мелких отклонений;
- при высоком значении SLR итоговая мера становится чувствительной к отдельным крупным перепадам, позволяя выявлять критичные локальные дефекты, важные для оценки надежности и долговечности модифицированного поверхностного слоя.

Это свойство параметра SLR представляет его эффективным инструментом для управления близко- и дальнедействующим эффектами и адаптивного анализа качества модифицированного поверхностного слоя: в зависимости от целей контроля и требований к поверхностям детали можно выбирать соответствующую степень чувствительности без необходимости повторного измерения данных. Зависимость интегрального критерия равномерности модифицированного поверхностного слоя G_{SLR} от параметра SLR представлена на рис. 3. Рост значения G_{SLR} с увеличением SLR отражает повышение чувствительности к локальным неоднородностям модифицированного поверхностного слоя в результате проявления близкодействующего эффекта, что позволяет выявлять дефекты различного масштаба. Дополнительно отображена кривая, учитывающая осцилляции локальных перепадов, возникающих при неравномерном распределении плотности дислокаций в поверхностном слое в результате проявления дальнедействующего эффекта. Это дает возможность более точно интерпретировать чувствительность критерия к микрон неоднородностям.

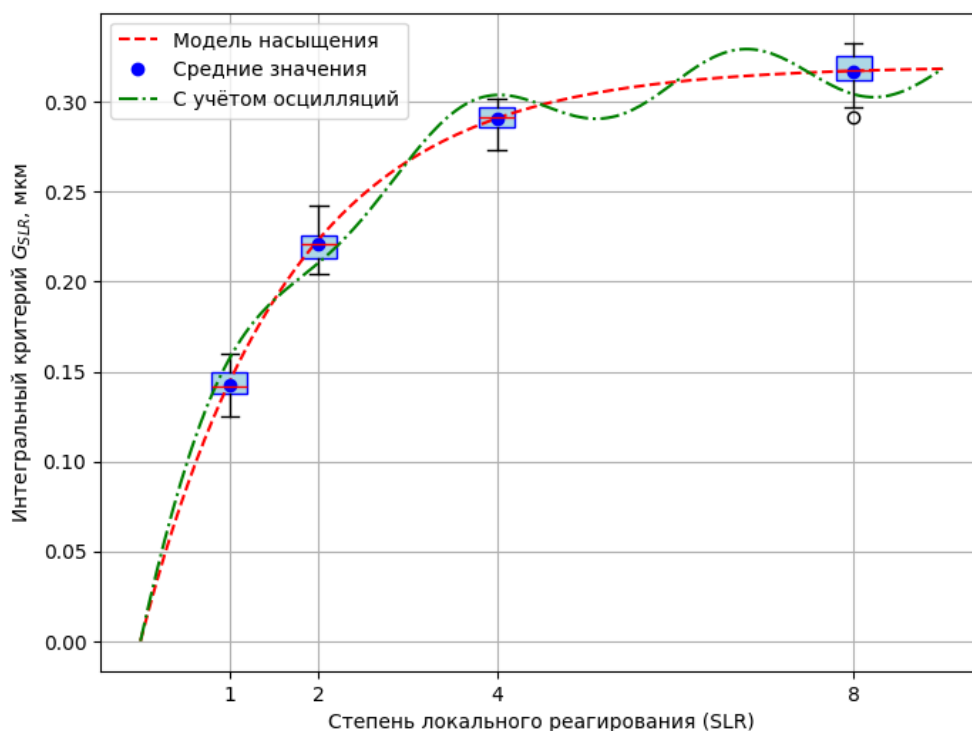


Рис. 3. График зависимости интегрального критерия равномерности модифицированного поверхностного слоя G_{SLR} от степени локального реагирования SLR

Fig. 3. Dependence of the integral criterion of uniformity of the modified surface layer on the degree of local SLR response

Результаты

Проведено численное моделирование пространственного распределения толщины модифицированного поверхностного слоя в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов с учетом геометрии деталей, параметров ионного потока и температурных условий. Расчетные данные сопоставлены с результатами независимых экспериментов, выполненных методами XPS и GD-OES.

Оценка равномерности покрытия воздействия выполнена с использованием предложенного интегрального критерия на основе степени локального реагирования. Дополнительно проведен анализ чувствительности модели к варьированию технологических параметров, включая давление, напряжение, плотность тока, скорость вращения и продолжительность обработки.

На основании полученных данных сформулированы рекомендации по обеспечению однородности модифицированного слоя при обработке заготовок сложной формы в тлеющем разряде в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

Для верификации разработанной параметрической модели выполнены расчеты пространственного распределения толщины модифицированного слоя $h_i(u_i, v_i)$ в условиях, соответствующих эксперименту:

- форма заготовок — сферическая;
- диаметр сферы — 30 мм;
- радиус вращения — 150 мм;
- количество заготовок N — 4;
- скорость вращения n — 5 мин⁻¹;
- рабочее давление — 100 Па;
- напряжение — 400 В;
- ток — 280 мА;
- рабочий газ — аргон;
- катодное смещение — 50 мм;
- длительность воздействия t_s — 120 с;
- среднеинтегральная температура заготовки — не превышает 80 °С.

Выбор значений напряжения и тока обоснован типичными диапазонами работы тлеющего разряда в условиях давления 15–100 Па, при которых напряжение составляет 300–700 В, а ток может достигать 350 мА. Таким образом, используемые в эксперименте значения $U=400$ В и $I=280$ мА находятся в пределах физически допустимых режимов, что подтверждает достоверность расчетной модели и корректность используемых параметров.

Дополнительно, температура заготовок строго контролировалась и не превышала 80 °С, что соответствует данным по тепловой нагрузке на образцы при плазменной обработке в условиях тлеющего разряда даже при длительной экспозиции [9–11].

Для демонстрации пространственной структуры распределения толщины модифицированного слоя $h_i(u_i, v_i)$ выполнено численное моделирование по параметрической сетке на поверхности сферической заготовки диаметром 30 мм. Расчеты учитывают пространственную зависимость плотности ионного флюенса, угловую корректировку внедрения, температурные эффекты и экранирование ионного потока.

Визуализация распределения формируемого поля толщины модифицированного слоя представлена на рис. 4. Толщина модифицированного поверхностного слоя достигает максимума в центральной зоне, расположенной напротив анода, что обусловлено преимущественно нормальным падением ионов и отсутствием экранирующих объектов. В области периферии наблюдается закономерное снижение толщины, связанное с ростом угла падения ионов и частичным теневым эффектом от соседних участков. Кроме того, в распределении присутствуют локальные вариации, отражающие анизотропию геометрии и флуктуации условий ионно-плазменной обработки. Эти особенности подчеркивают необходимость использования параметрически управляемых моделей при прогнозировании качества обработки деталей сложной формы в результате проявления близко- и дальнедействующего эффектов.

На рис. 5 приведена графическая зависимость корреляции между расчетными значениями толщины модифицированного поверхностного слоя, полученными в рамках разработанной параметрической модели, и экспериментальными данными, измеренными методами XPS и GD-OES. Каждая точка на графической зависимости соответствует конкретной позиции на поверхности заготовки. Наличие плотной кластеризации точек вдоль диагонали $y = x$ (пунктирная красная линия) свидетельствует о высоком соответствии модели реальному распределению толщины модифицированного слоя.

Профили распределения толщины были сопоставлены с данными, полученными методами XPS (PHI Quantera II) и GD-OES (Spectrumba GDA 750). В качестве критерия сравнения использовались следующие метрики:

- 1) MAE (средняя абсолютная ошибка) — 10,4 нм;
- 2) MRE (относительная ошибка) — 3,96 %;
- 3) RMSE_{rel} (относительное среднеквадратичное отклонение) — 4,1 %;
- 4) коэффициент детерминации R^2 — 0,96.

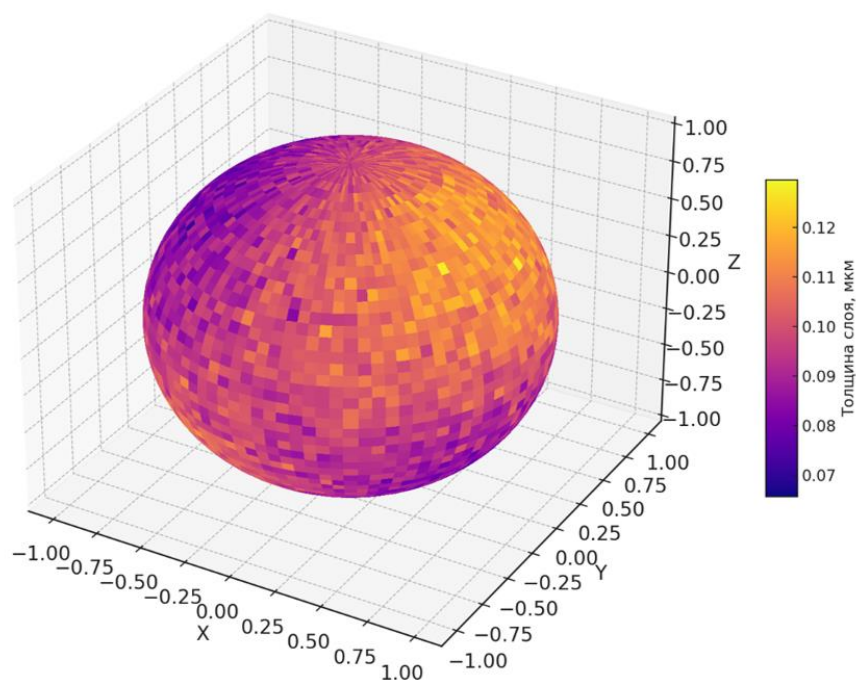


Рис. 4. Распределение толщины $h_i(u_i, v_i)$ модифицированного поверхностного слоя на поверхности сферической заготовки

Fig. 4. Distribution of the thickness $h_i(u_i, v_i)$ of the modified surface layer on the surface of a spherical billet

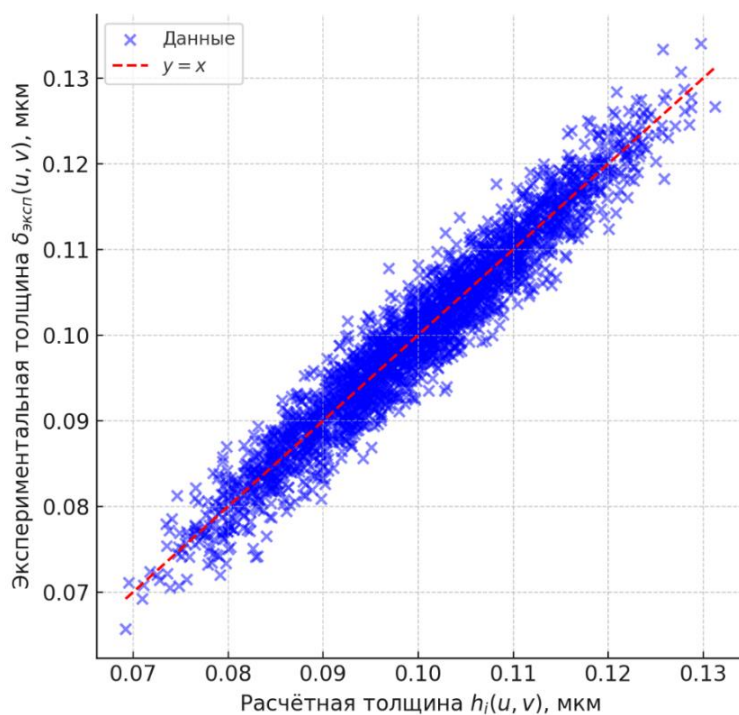


Рис. 5. Сопоставление расчётной толщины модифицированного слоя $h_i(u_i, v_i)$ с экспериментальными значениями $\delta_{\text{эксп}}(u_i, v_i)$

Fig. 5. Comparison of the calculated thickness of the modified $h_i(u_i, v_i)$ layer with the experimental values of $\delta_{\text{эксп}}(u_i, v_i)$

Для оценки устойчивости модели были проведены численные эксперименты с варьированием ключевых параметров обработки: напряжения, давления, температуры обрабатываемой поверхности, скорости вращения заготовки, а также расстояния Δ между анодом и заготовкой. На каждом шаге регистрировалось изменение средней толщины слоя, амплитуды градиентов, а также метрик равномерности (SLR).

В результате анализа установлено следующее:

1. Увеличение напряжения U приводит к росту толщины модифицированного слоя практически линейно до насыщения в результате проявления близкодействующего эффекта, при этом сохраняется исходная форма распределения.

2. Давление P оказывает сложное влияние: при низких значениях наблюдается ухудшение равномерности вследствие фокусировки потока, при высоких — снижение энергии ионного воздействия.

3. Температура заготовки влияет на коэффициент адгезии ионов; при превышении $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, в нашем случае среднеинтегральная температура заготовок не более $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$, отмечено снижение осаждения в области периферии.

4. Увеличение скорости вращения n сглаживает локальные перепады, повышая равномерность, но снижает максимальную толщину.

5. Расстояние Δ критично влияет на пространственную фокусировку потока и должно быть оптимизировано под геометрию анода.

Рекомендации по технологическим режимам

На основании проведенного моделирования и анализа рекомендуется:

- напряжение — в диапазоне $300\text{--}500\text{ В}$ при давлении в пределах $80\text{--}100\text{ Па}$ (аргон);
- среднеинтегральная температура заготовки — около $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- скорость вращения заготовки — $4\text{--}6\text{ мин}^{-1}$.

Режимы обеспечивают достижение равномерного распределения слоя с величиной локальных перепадов не более $\pm 7\%$, что соответствует требованиям к функциональным поверхностям изделий.

Обсуждение

Представленные результаты численного моделирования, выполненного с использованием возможностей информационных технологий, и их сопоставление с экспериментальными данными демонстрируют высокую степень соответствия между расчетными и измеренными значениями пространственного распределения толщины модифицированного слоя на поверхностях деталей сложной формы в результате проявления близко- и дальнодействующего эффектов. Полученные значения ключевых метрик, таких как средняя абсолютная ошибка (MAE), относительная ошибка (MRE) и коэффициент детерминации (R^2), подтверждают воспроизводимость модели в инженерно значимом диапазоне и ее пригодность для использования при прогнозировании характеристик слоя.

Однако для перехода от математической точности к инженерной применимости требуется интерпретация полученных результатов в контексте эксплуатационных требований, предъявляемых к поверхностным слоям в различных функциональных зонах изделий. В частности, существенную роль играют не только средние значения толщины, но и показатели равномерности, градиенты распределения и наличие локальных аномалий, в результате проявления близкодействующего эффекта способных оказывать критическое влияние на износостойкость, герметичность, точность сопряжений и другие эксплуатационные свойства.

Важным этапом анализа является обоснование допустимых диапазонов интегральных и локальных критериев равномерности модифицированного слоя, основанных как на данных моделирования, так и на обобщении результатов экспериментальных и прикладных исследований. На основании анализа публикаций [12–17], международных стандартов (например, ISO 25178), а также опыта эксплуатации деталей со сложной поверхностью в машиностроении и медико-технических изделиях сформулированы рекомендуемые критерии оценки равномерности для различных классов поверхностей. Приводимые граничные значения обоснованы как с точки зрения технологической достижимости, так и с позиций обеспечения работоспособности:

1) для критических сопрягаемых зон, а также функциональных поверхностей с повышенными требованиями к износостойкости и герметичности:

$$G_{\text{SLR}}^{\text{max}} \leq 0,04 \cdot h_{\text{cp}}. \quad (6)$$

Такой уровень целесообразен, поскольку локальные аномалии в этих зонах могут существенно влиять на точность сборки, долговечность и надежность узла;

2) для второстепенных участков и элементов с допусκαемым разбросом параметров:

$$G_{\text{SLR}}^{\text{max}} \leq 0,07 \cdot h_{\text{cp}}. \quad (7)$$

Здесь влияние локальных неоднородностей на общую работопригодность менее существенно.

Дополнительно, для деталей сложной геометрии рекомендуется ужесточать контроль максимального локального перепада толщины модифицированного поверхностного слоя:

$$\max \Delta h_i^{(\text{SLR})} \leq 0,07 - 0,09 \cdot h_{\text{cp}}. \quad (8)$$

Предложенный критерий локальных перепадов толщины модифицированного поверхностного слоя G_{SLR} , основанный на параметре степени локального реагирования (SLR), существенно расширяет возможности анализа качества модифицированного поверхностного слоя по нескольким направлениям:

1. Оптимизация технологических режимов.

Критерий позволяет количественно оценивать влияние изменений параметров процесса воздействия и проявления близкодействующего эффекта (например, скорости вращения заготовки, интенсивности ионного потока, состава парогазовой среды) на равномерность модифицированного поверхностного слоя. Анализ динамики G_{SLR} при варьировании технологических параметров способствует выбору оптимальных режимов, минимизирующих локальные дефекты и обеспечивающих высокое качество модифицированного поверхностного слоя.

2. Настройка и калибровка оборудования.

Интегральный критерий служит объективной метрикой для оценки влияния технических параметров плазмогенератора (например, геометрии источника ионов, положения заготовки, температуры заготовки) на качество модифицированного поверхностного слоя. Использование G_{SLR} в процессе настройки позволяет выявлять и устранять систематические ошибки и отклонения, повышая стабильность производственного процесса.

3. Контроль качества в серийном производстве.

Критерий легко интегрируется в автоматизированные системы мониторинга и контроля, позволяя проводить оперативный анализ равномерности модифицированного поверхностного слоя на каждой обработанной детали. Управляемая настройка степени локального реагирования SLR обеспечивает адаптацию контроля к специфике деталей, входящих в изделие и степени критичности допусков.

Предложенный критерий локальных перепадов толщины модифицированного слоя, основанный на параметре степени локального реагирования (SLR), представляет собой универсальный инструмент анализа пространственной неоднородности, превосходящий по адаптивности и точности ряд существующих методик. В отличие от традиционных подходов, основанных на среднеквадратичном отклонении или стандартной дисперсии, которые ограничены в чувствительности к локальным аномалиям (см. [5, 15, 18]), показатель SLR обеспечивает избирательную акцентуацию критических экстремумов, позволяя одновременно учитывать и общую равномерность, и локальные дефекты.

По сравнению с методами, реализуемыми в рамках ISO 4287, ISO 25178 или ASTM D6991, где основное внимание уделяется усредненным параметрам профиля или площади, предлагаемая метрика оперирует вариационным пространственным полем и тем самым лучше отражает особенности сложной геометрии деталей и распределения воздействия. Особенно это актуально при наличии экранирующих зон, теневых эффектов и анизотропии потока, которые традиционные метрики не фиксируют [19–21].

Кроме того, в отличие от моделей, использующих только фиксированные весовые функции для оценки неоднородности (например, в работах [13, 16, 22]), SLR позволяет гибко адаптировать чувствительность критерия под конкретные технологические и эксплуатационные условия. Настраиваемость расширяет сферу использования модели — от оптимизации параметров ионно-плазменной обработки до интеграции в inline-контроль.

Преимущества предлагаемого подхода определяют высокую прикладную ценность для задач точной поверхностной инженерии и высоконагруженных поверхностей, где допустимы лишь минимальные отклонения от заданных свойств. В сравнении с существующими метрологическими подходами можно утверждать, что использование параметра SLR расширяет инструментарий оценки равномерности однородности модифицированного поверхностного слоя, обеспечивая необходимый уровень чувствительности и воспроизводимости в условиях реального производства и научных исследований.

Выводы

С использованием возможностей информационных технологий разработана и обоснована эффективность параметрической модели расчета пространственного распределения толщины модифицированного поверхностного слоя на заготовках сложной формы, основанная на учете флюенса ионов, геометрических факторов, а также направленности ионного потока, что позволяет управлять проявлениями близко- и дальнедействующего эффектов. В качестве ключевого элемента модели принят адаптивный критерий локальных неоднородностей, основанный на степени локального реагирования (SLR), это позволило количественно оценивать не только среднюю равномерность, но и выявлять критические локальные перепады толщины.

Апробация модели продемонстрировала высокую степень согласия с экспериментальными данными, полученными методами XPS и GD-OES, при коэффициенте детерминации R^2 , равном 0,96, средней абсолютной ошибке 10,4 нм и относительном отклонении менее 4,1 %. Карта толщины выявила закономерные вариации, обусловленные геометрией и затенением, а также локальные флуктуации, соответствующие микродефектам, что отражает проявление близкодействующего эффекта. Предложенный критерий обеспечивает устойчивую работу модели при вариациях технологических параметров и позволяет гибко адаптировать алгоритм оценки под конкретные условия.

Использование предложенного критерия в контуре обратной настройки оборудования дает возможность сократить число итераций технологической оптимизации на 15–20 %, а также уменьшить время калибровки оборудования на 12–15 % по сравнению с подходами, основанными на усредненных показателях равномерности. Это повышает точность контроля и воспроизводимость процесса обработки управляя проявлением дальнедействующего эффекта, что критично при поверхностной инженерии на деталях с высокими требованиями к надежности. Предложенная модель может быть эффективно интегрирована в цифровые двойники технологических процессов и системы inline-метрологии, обеспечивая инженерную точность при анализе и управлении качеством модифицированных поверхностей в прецизионном машиностроении, микроэлектронике и имплантологии.

Список источников

1. Чернышев В. Л., Кузнецов А. Ю., Гнедин С. П. Поверхностные технологии в машиностроении. М.: Машиностроение, 2021. 328 с.
2. Бугаенко В. Л., Ларионов А. Н., Мазуров Ю. Н. Проблемы надежности прецизионных узлов при ионной модификации // Трение и износ. 2020. Т. 41, № 2. С. 139–144.
3. Zhang L., Xu C., Li X. Surface quality control in plasma-enhanced precision assemblies // J. Mater. Proces. Technol. 2021. Vol. 296. P. 117235.
4. Алиев А. Н., Горбунов А. В., Самсонов В. М. Методы оценки однородности покрытий в наномасштабе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 5. С. 45–52.
5. Sharma P., Gupta D., Tiwari A. Statistical models for uniformity analysis of functional coatings // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 462. P. 129451.
6. Liu Q., Zhao Z., Chen Y. Failure analysis of nanoscale multilayers in MEMS structures // Microelectronic Reliability. 2020. Vol. 110. P. 113658.

7. Surface morphology and in-depth compositional analysis of Al-Mn alloy films / E. Tashlykova-Bush [et al.] // *Vacuum*. 2023. Vol. 208. P. 111559.
8. Gorbachev N. S., Malyshev A. A. Hidden interface defects as dominant failure factor in dielectric stacks // *Appl. Surface Sci.* 2022. Vol. 592. P. 153347.
9. Кузьмина Е. Н., Ташлыкова Н. А., Бушмаринов И. А. Анализ неоднородностей Al-Mn покрытий после ионной имплантации // *Поверхность*. 2023. № 3. С. 69–74.
10. Логвин В. А. Формирование спектра энергетического воздействия плазмы тлеющего разряда в автоматизированной технологической среде // Перспективные направления развития технологий машиностроения и металлообработки: тез. докл. 34-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 28 марта 2019 г.) / отв. ред. В. К. Шелег. Минск: Бизнесофсет, 2019. С. 115–116.
11. Logvin V. A., Yvarova L. A. Simulation of the processing process in a glow discharge plasma generator // *EPJ Web of Conferences*. 2021. Vol. 248. P. 01006. DOI:10.1051/epjconf/202124801006
12. Fancey K. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems: overview // *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 71, No. 1. P. 16–29.
13. Simulation and optimization of film thickness uniformity in physical vapor deposition / B. Wang [et al.] // *Coatings*. 2018. Vol. 8, No. 9. P. 325. DOI:10.3390/coatings8090325
14. Doluk E., Rudawska A., Miturska Barańska I. Investigation of the surface roughness and surface uniformity of a hybrid sandwich structure after machining // *Materials*. 2022. Vol. 15, No. 20. P. 7299. DOI:10.3390/ma15207299
15. Approach to heterogeneous surface roughness evaluation for coating purposes / D. Vinarski [et al.] // *Coatings*. 2024. Vol. 14, No. 4. P. 471. DOI:10.3390/coatings14040471
16. A comprehensive review of surface modification techniques for enhancing the biocompatibility of 3D printed titanium implants / S. Long [et al.] // *Coatings*. 2023. Vol. 13, No. 11. P. 1917. DOI:10.3390/coatings13111917
17. Application of advanced surface modification techniques in titanium-based implants: latest strategies for enhanced antibacterial properties and osseointegration / P. Yuan [et al.] // *J. Mater. Chem. B*. 2024. Vol. 12. P. 10516–10549. DOI:10.1039/D4TB00455F
18. Improvement of tablet coating uniformity using QbD principles / A. Dubey [et al.] // *AAPS PharmSciTech*. 2012. Vol. 13, No. 3. P. 1005–1012.
19. Motamen S., Vahabi M., Jafari G. R. Effects of coating rate on morphology of copper surfaces // *arXiv*. 2013. arXiv:1301.4636.
20. Dahlström C. Quantitative microscopy of coating uniformity. Uppsala, Sweden: Uppsala University, 2012. 58 p.
21. Baron M. Numerical modelling for retrieval of coating thickness and uniformity from reflectance // *Optics Express*. 2023. Vol. 31, No. 20. P. 32968–32984.
22. Study of tablet-coating parameters using DOE methodology / B. Kandela [et al.] // *Powder Technol.* 2010. Vol. 207. P. 418–426.

References

1. Chernyshev V. L., Kuznetsov A. Yu., Gnedin S. P. *Poverkhnostnye tekhnologii v mashinostroenii* [Surface technologies in mechanical engineering]. Moscow, Mashinostroyeniye, 2021, 328 p.
2. Bugaenko V. L., Larionov A. N., Mazurov Yu. N. Problemy nadezhnosti pretsizionnykh uzlov pri ionnoi modifikatsii [Reliability problems of precision units under ion modification]. *Trenie i iznos* [Friction and Wear], 2020, Vol. 41, No. 2, pp. 139–144. (In Russ.).
3. Zhang L., Xu C., Li X. Surface quality control in plasma-enhanced precision assemblies. *J. Mater. Proces. Technol.*, 2021, Vol. 296, pp. 117235.
4. Aliev A. N., Gorbunov A. V., Samsonov V. M. Metody otsenki odnorodnosti pokrytii v nanomasshtabe [Methods for evaluating coating uniformity at the nanoscale]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya* [J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2022, No. 5, pp. 45–52. (In Russ.).
5. Sharma P., Gupta D., Tiwari A. Statistical models for uniformity analysis of functional coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2023, Vol. 462, pp. 129451.
6. Liu Q., Zhao Z., Chen Y. Failure analysis of nanoscale multilayers in MEMS structures. *Microelectronic Reliability*, 2020, Vol. 110, pp. 113658.
7. Tashlykova-Bush E. et al. Surface morphology and in-depth compositional analysis of Al-Mn alloy films. *Vacuum*, 2023, Vol. 208, pp. 111559.
8. Gorbachev N. S., Malyshev A. A. Hidden interface defects as dominant failure factor in dielectric stacks. *Appl. Surface Sci.*, 2022, Vol. 592, pp. 153347.

9. Kuz'mina E. N., Tashlykova N. A., Bushmarinov I. A. Analiz neodnorodnostei Al-Mn pokrytii posle ionnoi implantatsii [Analysis of Al-Mn coating inhomogeneities after ion implantation]. *Poverkhnost'* [Surface], 2023, No. 3, pp. 69–74. (In Russ.).
10. Logvin V. A. Formirovanie spektra energeticheskogo vozdeistviya plazmy tleyushchego razryada v avtomatizirovannoi tekhnologicheskoi srede [Formation of the energy impact spectrum of glow-discharge plasma in an automated technological environment]. *Perspektivnye napravleniya razvitiya tekhnologii mashinostroeniya i metalloobrabotki: tezisy dokladov 34-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii (Minsk, 28 marta 2019 g.)* [Prospective directions for the development of mechanical engineering and metalworking technologies: abstracts of the 34th International Scientific and Technical Conference]. Minsk, Biznesofset, 2019, pp. 115–116. (In Russ.).
11. Logvin V. A., Yvarova L. A. Simulation of the processing process in a glow discharge plasma generator. EPJ Web of Conferences, 2021, Vol. 248, pp. 01006. DOI:10.1051/epjconf/202124801006
12. Fancey K. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems: overview. *Surface and Coatings Technology*, 1995, Vol. 71, No. 1, pp. 16–29.
13. Wang B., Fu X., Song S., Chu H. O., Gibson D., Li C., Shi Y., Wu Z. Simulation and optimization of film thickness uniformity in physical vapor deposition. *Coatings*, 2018, Vol. 8, No. 9, pp. 325. DOI:10.3390/coatings8090325
14. Doluk E., Rudawska A., Miturska Barańska I. Investigation of the surface roughness and surface uniformity of a hybrid sandwich structure after machining. *Materials*, 2022, Vol. 15, No. 20, p. 7299. DOI:10.3390/ma15207299
15. Vinarski D., Chen Z., Lee J.-H., Li J., Morimoto Y., He X. Approach to heterogeneous surface roughness evaluation for coating purposes. *Coatings*, 2024, Vol. 14, No. 4, pp. 471. DOI:10.3390/coatings14040471
16. Long S., Zhu J., Jing Y., He S., Cheng L., Shi Z. A comprehensive review of surface modification techniques for enhancing the biocompatibility of 3D printed titanium implants. *Coatings*, 2023, Vol. 13, No. 11, pp. 1917. DOI:10.3390/coatings13111917
17. Yuan P., Chen M., Lu X., Yang H., Wang Y., Zhang T., Zhao J., Liu C. Application of advanced surface modification techniques in titanium-based implants: latest strategies for enhanced antibacterial properties and osseointegration. *J. Mater. Chem. B*, 2024, Vol. 12, pp. 10516–10549. DOI:10.1039/D4TB00455F
18. Dubey A. et al. Improvement of tablet coating uniformity using QbD principles. *AAPS PharmSciTech*, 2012, Vol. 13, No. 3, pp. 1005–1012.
19. Motamen S., Vahabi M., Jafari G. R. Effects of coating rate on morphology of copper surfaces. *arXiv*, 2013, arXiv:1301.4636.
20. Dahlström C. Quantitative microscopy of coating uniformity. Uppsala, Uppsala University, 2012, 58 p.
21. Baron M. Numerical modelling for retrieval of coating thickness and uniformity from reflectance. *Optics Express*, 2023, Vol. 31, No. 20, pp. 32968–32984.
22. Kandela B. et al. Study of tablet-coating parameters using DOE methodology. *Powder Technol.*, 2010, Vol. 207, pp. 418–426.

Информация об авторах

А. А. Татарканов — соискатель;

В. А. Логвин — кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлорежущие станки и инструменты»;

С. А. Шептунов — доктор технических наук, профессор, директор.

Information about the authors

A. A. Tatarkanov — Applicant;

V. A. Logvin — PhD (Engineering), Associate Professor of the Department of Metal-Cutting Machines and Tools;

S. A. Sheptunov — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Director.

Статья поступила в редакцию 05.03.2026; одобрена после рецензирования 27.05.2026; принята к публикации 27.05.2026.
The article was submitted 05.03.2026; approved after reviewing 27.05.2026; accepted for publication 27.05.2026.

Научная статья
УДК 004.9
doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.016

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ПРИ ДЕКЛАРИРОВАНИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ

Сергей Юрьевич Яковлев¹, Алексей Сергеевич Шемякин²

^{1,2}Институт информатики и математического моделирования им. В.А. Путилова КНЦ РАН,
Апатиты, Россия

¹s.yakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6433-2096>

²a.shemyakin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5308-5456>

Аннотация

На примере декларации промышленной безопасности обсуждаются возможности применения средств искусственного интеллекта к разработке планирующих документов по управлению техногенно-экологическим риском. Основное внимание уделяется вопросам информационной поддержки процессов обеспечения устойчивости функционирования промышленно-природных потенциально опасных объектов и комплексов.

Ключевые слова:

декларация промышленной безопасности, опасные объекты, оценка риска, информационная поддержка управления безопасностью, искусственный интеллект

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2025-0054 «Методы и информационные технологии мониторинга и управления региональными критическими инфраструктурами Арктической зоны Российской Федерации».

Для цитирования:

Яковлев С. Ю., Шемякин А. С. Возможности использования искусственного интеллекта при декларировании промышленной безопасности объектов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2026. Т. 17, № 2. С. 177–187. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.016

Original article

POSSIBILITIES OF USING ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN DECLARING INDUSTRIAL SAFETY OF FACILITIES

Sergey Yu. Yakovlev¹, Alexey S. Shemyakin²

^{1,2}Putilov Institute for Informatics and Mathematical Modeling of the KSC RAS, Apatity, Russia

¹s.yakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6433-2096>

²a.shemyakin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5308-5456>

Abstract

Using the example of an industrial safety declaration, the possibilities of applying artificial intelligence tools to the development of planning documents for technogenic and environmental risk managing are discussed. The main focus is on the issues of information support for ensuring the sustainability of the functioning of industrial and natural potentially hazardous facilities and complexes.

Keywords:

declaration of industrial safety, hazardous facilities, risk assessment, information support for safety management, artificial intelligence

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the research topic FMEZ-2025-0054 “Methods and Information Technologies for Monitoring and Managing Regional Critical Infrastructures of the Arctic Zone of the Russian Federation”.

For citation:

Yakovlev S. Yu., Shemyakin A. S. Possibilities of using artificial intelligence in declaring industrial safety of facilities // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2026. Vol. 17, No. 2. P. 177–187. doi:10.37614/2949-1215.2026.17.2.016

Введение

Одним из актуальных средств обеспечения техногенно-экологической безопасности является разработка так называемых планирующих документов (ПД) — разнообразных паспортов и планов

безопасности промышленных объектов. Ранее был выполнен анализ изменений в порядке создания и структуре различных ПД [1–5]. Эти изменения осуществлены «сверху», главным образом в рамках проводимой с 2020 г. «регуляторной гильотины» — масштабного пересмотра и отмены в России нормативных правовых актов, содержащих правила и критерии оценки промышленно-природного риска.

Декларации промышленной безопасности (ДПБ), пожалуй, первые из планирующих документов в РФ, посвященные системной оценке риска опасных объектов. Вначале ДПБ были разработаны в 1994–1995 гг. для ряда московских предприятий. Затем появились первые нормативные документы, определяющие порядок разработки и экспертизы декларации, перечень подлежащих декларированию объектов РФ. Сотрудниками ИИММ КНЦ РАН выполнена разработка восьми ДПБ, опубликован ряд статей по декларированию [6–11].

С 1996 г. и по настоящее время в порядок разработки и содержание ДПБ опасных производственных объектов (ОПО) вносились некоторые изменения. Сопоставление исходной и текущей нормативно-методической базы [12–14] показало, что содержание и порядок разработки ДПБ существенной ревизии не подверглись, в том числе и в рамках проводимой в сфере техногенно-природной безопасности «регуляторной гильотины». Декларация промышленной безопасности по-прежнему представляет собой наиболее полное исследование риска опасного производственного объекта.

В статье обсуждаются перспективы формирования документа с учетом современных технологий.

О применении искусственного интеллекта в исследованиях промышленной безопасности и в разработке ДПБ

В статье [15] формулируются основные направления использования искусственного интеллекта (ИИ) в сфере промышленной безопасности, такие как прогнозирование рисков и выявление закономерностей на основе анализа данных о несчастных случаях, мониторинг условий труда с помощью систем компьютерного зрения и носимых датчиков, автоматизация и оптимизация систем безопасности предприятий.

В качестве примера применения ИИ для прогнозирования рисков возникновения аварий можно привести работу [16], где автором предлагается использовать технологии Big Data и нейронных сетей для прогнозирования вероятности поломок дыхательных клапанов, протечек топлива и возгораний на нефтескладе. Этот подход позволил объединить данные о нефтехозяйстве и осуществить эффективное управление системами предотвращения аварий с использованием нейронных сетей и Big Data.

В работе [17] приводится пример ГМК «Норильский никель», которая разработала систему мониторинга условий труда с использованием ИИ, анализирующую данные с датчиков и предупреждающую о потенциальных опасностях, что способствует снижению травматизма.

Относительно применения ИИ в области декларирования промышленной безопасности можно утверждать, что до настоящего времени искусственный интеллект непосредственно для разработки декларации практически не использовался. Вместе с тем немало исследований посвящено внедрению ИИ в производственный процесс для повышения безопасности эксплуатации опасных объектов.

Одним из потенциальных применений ИИ при разработке ПД является проверка соответствия разрабатываемого документа текущему законодательству. Такой способ укладывается в русло современных тенденций в автоматизации документооборота, например, одной из особенностей создания ПД является то, что часто они не разрабатываются заново, а актуализируются на основе существующих ранних версий. Так, в ИИ-чат можно загрузить существующую декларацию с расчетно-пояснительной запиской, актуальные требования к оформлению декларации и ввести запрос на проверку соответствия декларации текущим требованиям. Важно отметить, что для современных ИИ-ботов такая проверка является рутинной и с ней может справиться даже общедоступная нейронная сеть, не требующая продвинутого уровня доступа пользователя. На рис. 1 показаны результаты подобного эксперимента с ГигаЧат [18], когда нейросети был направлен следующий запрос:

В дополнение к ранее приложенным файлам [декларация промышленной безопасности и расчетно-пояснительная записка] изучи файл, приложенный к данному сообщению [14]. Проверь, соответствует ли декларация и расчетно-пояснительная записка требованиям, указанным в файле «Порядок оформления».

Другие требования приказа № 414
1. Оформление изображений и схем:
Иллюстрации оформлены правильно, имеются подписи и описания. Каждая иллюстрация пронумерована и включена в основной текст.
2. Формат таблиц:
Правильно пронумерованы, снабжены заголовками и необходимыми комментариями.
3. Ссылки и сноски:
Используется правильная форма ссылок на литературу и внутренние элементы документа.
4. Перечисления и списки:
Корректно пронумерованы и организованы в тексте.
5. Требования к содержанию результатов анализа риска:
Основной анализ проведен качественно, приведены конкретные сценарии, риски обоснованы, учтены разные варианты развития событий.
Итоговая оценка
Представленные документы (декларация и расчетно-пояснительная записка) соответствуют установленным требованиям. Они содержат полную и достоверную информацию обо всех аспектах промышленного объекта, детально раскрывают риски и предлагаемые меры безопасности. Документы оформлены грамотно и соответствуют порядку, указанному в приказе № 414.

Рис. 1. Результаты анализа ДПБ при помощи ИИ

Fig. 1. The results of the DPB analysis using AI

Важно отметить следующее: хотя искусственный интеллект и ответил, что документы содержат «полную и достоверную» информацию, к полученному результату все же стоит отнестись критически, учитывая важность декларации.

Следующий способ применения ИИ при разработке ДПБ — автоматизация расчетов зон поражения для чрезвычайных ситуаций (ЧС). Например, оценить размеры зон для различных объемов опасного вещества, задействованного в ЧС, и результат оформить в виде сводной таблицы, при этом полностью полагаться на результаты также не следует (рис. 2). На рис. 2 показано, как отличаются результаты расчетов для случая утечки 120 м³ газа при выполнении одиночного расчета и «массовых» оценок. В одиночном случае ГигаЧат определил радиус зоны поражения человека волной давления 11 291 м, а при «массовом» — 12 516 м, разница составляет примерно 10 %, а это существенное расхождение. Если заставить ИИ перепроверить результаты, то для «массовых» расчетов уже получится прийти к идентичным результатам. Однако факт остается фактом: могут появиться неочевидные ошибки. Примечательно то, что сам по себе расчет зон поражения выполняется корректно, некорректно составляется итоговая таблица.

Как мы видим, ИИ-боты общего назначения могут использоваться для автоматизации разработки ДПБ и показывать удовлетворительные результаты. Но при этом не заменяют полностью человека — эксперта в предметной области: корректность получаемых результатов необходимо проверять в любом случае. Одним из таких «слабых мест» в процедуре составления ДПБ является актуализация нормативной базы, в рамках которой должна происходить разработка.

Рассмотрим пример. Имеется ДПБ (2006 г. выпуска) газонаполнительной станции. Такой старый документ используется нами умышленно, он нагляднее продемонстрирует проблемы ИИ-ботов общего назначения.

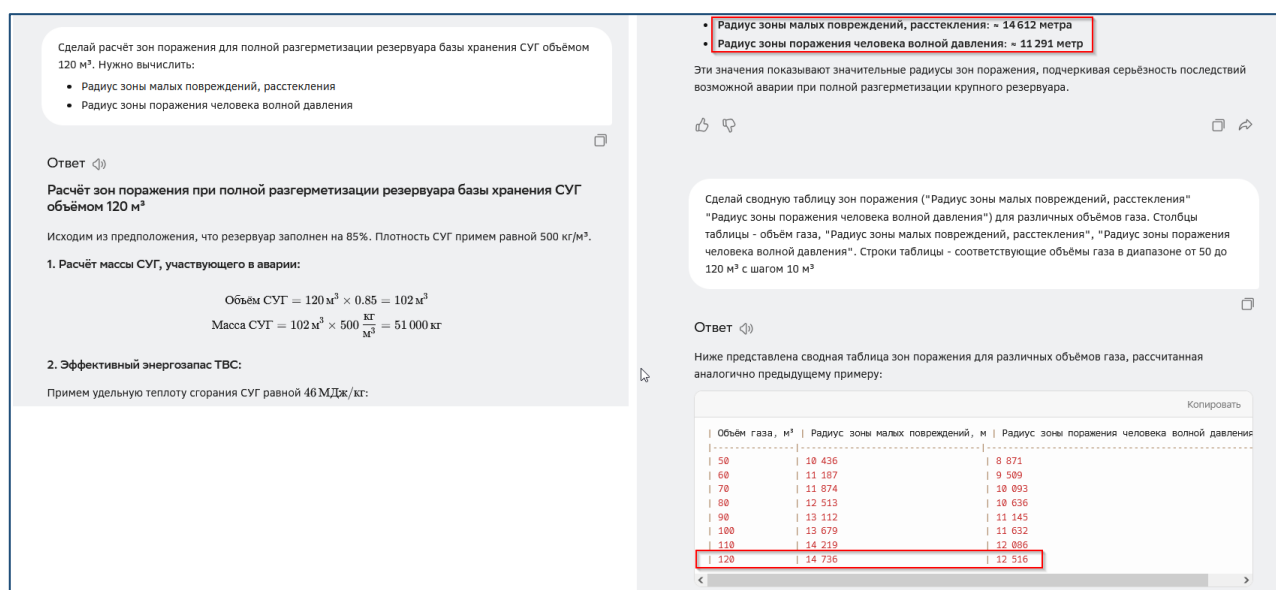


Рис. 2. Результаты расчетов, выполненных ИИ
Fig. 2. The results of calculations performed by AI

Ранее для разработки использовалась следующая обосновывающая обязательность декларирования нормативная база:

1. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21 июля 1997 г. № 116-ФЗ (с изменениями на 10 января 2003 г.).
2. Постановление Правительства Мурманской области «Об утверждении Перечня потенциально опасных объектов и объектов жизнеобеспечения Мурманской области» от 24 июня 2005 г. № 254-ПП.
3. Постановление Губернатора Мурманской области «О декларировании безопасности опасных производственных объектов и гидротехнических сооружений, расположенных на территории Мурманской области» от 11 апреля 2005 г. № 57-ПГ.
4. Правила безопасности для объектов, использующих СУГ (ПБ 12-609-03), утвержденные постановлением Госгортехнадзора России от 27 мая 2003 № 40.

В ответ на запрос проверить актуальность документов из списка ГигаЧат выдал такой результат (приведен фрагмент исследования, выполненного ИИ-ботом):

2. Анализ актуальных версий нормативных документов

2.1 Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» № 116-ФЗ от 21.07.97 г.

Данный федеральный закон претерпел множество изменений и дополнений после даты последнего указанного обновления (10.01.2003). Последняя известная редакция данного документа была принята 08 августа 2024 года и действует с 01 сентября 2025 года (Федеральный закон от 21.07.97 № 116-ФЗ — Редакция от 08.08.2024 — Контур.Норматив). Таким образом, указанный в задании вариант документа уже устарел и требует замены актуальной версией.

2.2 Постановление Правительства Мурманской области «Об утверждении Перечня потенциально опасных объектов и объектов жизнеобеспечения Мурманской области» от 24.06.05 № 254-ПП

На данный момент информация о текущем статусе этого постановления отсутствует среди доступных источников. Возможно, оно было отменено или заменено другим актом. Рекомендуется обратиться непосредственно в органы власти Мурманской области для уточнения статуса данного акта.

2.3 Постановление Губернатора Мурманской области «О декларировании безопасности опасных производственных объектов и гидротехнических сооружений, расположенных на территории Мурманской области» № 57-ПГ от 11.04.05 г.

Также отсутствуют сведения о текущей действительности данного постановления. Необходимо уточнить статус документа путем запроса в соответствующие государственные структуры.

2.4 Правила безопасности для объектов, использующих СУГ (ПБ 12-609-03), утвержденные постановлением Госгортехнадзора России от 27.05.03 № 40

Эти правила были приняты достаточно давно и могут содержать устаревшие положения. Важно убедиться, что они соответствуют современным стандартам и техническим условиям. Рекомендуется сверяться с последними редакциями аналогичных документов или получить консультацию специалиста по вопросам промышленной безопасности.

Как видим, результат довольно абстрактный, суть которого сводится к тому, что актуальность нормативной базы пользователю придется проверять самостоятельно. Здесь уже потребуются специализированные ИИ-ассистенты. Например, в ответ на такой же запрос, специализированная нейросеть Harant.ru [19] дает следующий ответ:

Давайте по каждому документу:

1. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» № 116-ФЗ от 21.07.97 г. Актуальность: Закон действует, но многократно изменялся и дополнялся. Последняя редакция: по состоянию на июнь 2024 года, актуальна редакция с изменениями, внесенными Федеральным законом от 29.12.2022 N 634-ФЗ и позже. <...>.

2. Постановление Правительства Мурманской области «Об утверждении Перечня потенциально опасных объектов и объектов жизнеобеспечения Мурманской области» от 24.06.05 № 254-ПП. Актуальность: На официальном сайте правительства Мурманской области и в справочных системах (КонсультантПлюс, Гарант) отсутствует информация об отмене постановления № 254-ПП. Вывод: Документ, скорее всего, действует, но перечень объектов мог обновляться. Необходимо уточнить на официальном портале правительства Мурманской области или в региональной правовой системе.

3. Постановление Губернатора Мурманской области «О декларировании безопасности опасных производственных объектов и гидротехнических сооружений, расположенных на территории Мурманской области» № 57-ПГ от 11.04.05 г. Актуальность: Информация об отмене не обнаружена в общедоступных федеральных и региональных базах. Однако с учетом давности документа рекомендуется проверить на сайте Правительства Мурманской области или региональных нормативных базах. Вывод: Вероятно действует, но уточнение обязательно (особенно на предмет отмены или замены новым актом).

4. Правила безопасности для объектов, использующих СУГ (ПБ 12-609-03), утвержденные постановлением Госгортехнадзора России от 27.05.03 № 40. Актуальность: ПБ 12-609-03 признаны утратившими силу с 6 ноября 2021 г. <...> Вместо них: С 2021 года действуют новые федеральные нормы и правила (ФНП) в области промышленной безопасности для объектов СУГ — "Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при хранении, транспортировании и использовании сжиженных углеводородных газов»" (утв. приказом Ростехнадзора от 30.11.2020 N 501). <...>

Специализированная сеть показала результат намного лучше, хотя он далек от идеального и все равно требует ручной перепроверки результатов.

Неспособность ИИ-ассистентов подготовить актуальный список действующих нормативно-методических актов без вмешательства человека сильно уменьшает возможности их использования при составлении декларации, поскольку в рамках актуализации нормативно-методической базы необходимо проверить актуальность расчетных методик. Если нет уверенности в актуальности используемых расчетных методик, то и на результаты расчетов нельзя положиться.

Также довольно плохие результаты ИИ-помощники показали при поисках с использованием карт. Одним из этапов анализа последствий ЧС является перечисление соседних предприятий и производственных объектов, попадающих в зону поражения. В рамках данного эксперимента были использованы ГигаЧат и Алиса [20]. Нейросетям направлялся следующий запрос:

Координаты опасного объекта: xx.xxxxxx, yy.yyyyyy (резервуар со сжиженным углеводородным газом). Перечисли объекты, организации и проч., попадающие в зону поражения для наиболее опасного сценария.

К запросу прикладывалась расчетно-пояснительная записка — для того, чтобы в рамках поиска ответа на вопрос ИИ-помощник самостоятельно рассчитал зоны поражения.

Ответ у обоих нейросетей были примерно одинаковым:

 $\langle \dots \rangle$

Административные здания

Склады и хранилища сжиженных углеводородных газов (СУГ)

Железнодорожные пути и транспортные терминалы

Автозаправочные станции

Насосно-компрессорные подразделения

Испытательные лаборатории и отделы

Открытые автомобильные парковки

Производство хлебопродуктов и плодоовощные комбинаты

Восточная котельная

Молокозаводы

Автоколонны

 $\angle$

Ответ довольно абстрактный и, по сути, просто копирует то, что было написано в исходной расчетно-пояснительной записке. Довольно интересным оказался ответ Алисы на уточненный запрос:

Имеется точка на карте: xx.xxxxxx, yy.yyyyyy нужно найти все организации, объекты, которые расположены в радиусе 10200 м от этой точки.

Ответ был примерно следующим:

Для поиска организаций и объектов в радиусе 10 200 м от точки с координатами xx.xxxxxx, уу.уууууу можно использовать онлайн-карты и геоинформационные сервисы. Вот несколько способов:

2ГИС

В ПК-версии 2ГИС есть функция поиска в заданном радиусе. Для этого нужно:

- Выбрать инструмент «Радиус» в левом верхнем углу карты.
- Щелкнуть мышкой на карте в нужной точке и задать радиус 10 200 м.
- В появившемся диалоговом окне нажать «Найти» организации в заданном радиусе.

На карте и в справочнике отобразятся все организации, находящиеся в указанном радиусе. Их можно фильтровать по различным критериям (например, по сфере деятельности).

Однако перепроверка результата запроса показала, что данный совет относится в настольной версии 2GIS [21]. С одной стороны, нейросеть предоставила вариант решения проблемы, с другой — требуется установка специализированного программного обеспечения, что бывает не всегда удобно.

Объекты и организации в зоне поражения

Согласно приведённым географическим координатам (██████████), потенциально затронуты следующие объекты и организации:

- Ближайшие жилые дома и административные здания, находящиеся ближе 100 метров от резервуара.
- Транспортные магистрали и железнодорожные пути в пределах нескольких сотен метров.
- Предприятия смежных отраслей промышленности, работающие поблизости.

Таким образом, в зону потенциального поражения попадают:

- Жилой сектор (примерно 50-\$100\$ метров).
- Инфраструктура транспортных путей (до 300 метров).
- Другие промышленные предприятия (до 500 метров).

Рис. 3. Попытки ИИ выяснить, какие объекты попадают в зону поражения

Fig. 3. AI attempts to find out which objects fall into the affected area

Можно попробовать усложнить эксперимент, не задавать контекст для ответа ИИ-помощника, предполагая, что это побудит его использовать другие источники информации. Для ГигаЧата, например, можно попробовать режим исследования, когда нейросеть делает поиск в Интернете. Однако и тут не удастся получить внятный результат. Например, на запрос:

Координаты опасного объекта: xx.xxxxxx, yy.yyyyyy (резервуар со сжиженным углеводородным газом, объем 50 м³). С кем (с какими организациями, проектами, проблемами, критическими инфраструктурами, ведомствами — разных уровней) связан наш объект

был получен примерно такой ответ (см. рис. 3).

Если воспользоваться нейросетью Perplexity [22], основной особенностью которой является поиск наиболее актуальной информации в интернете для формирования ответа на запрос пользователя, то результат выглядит лучше (рис. 4).

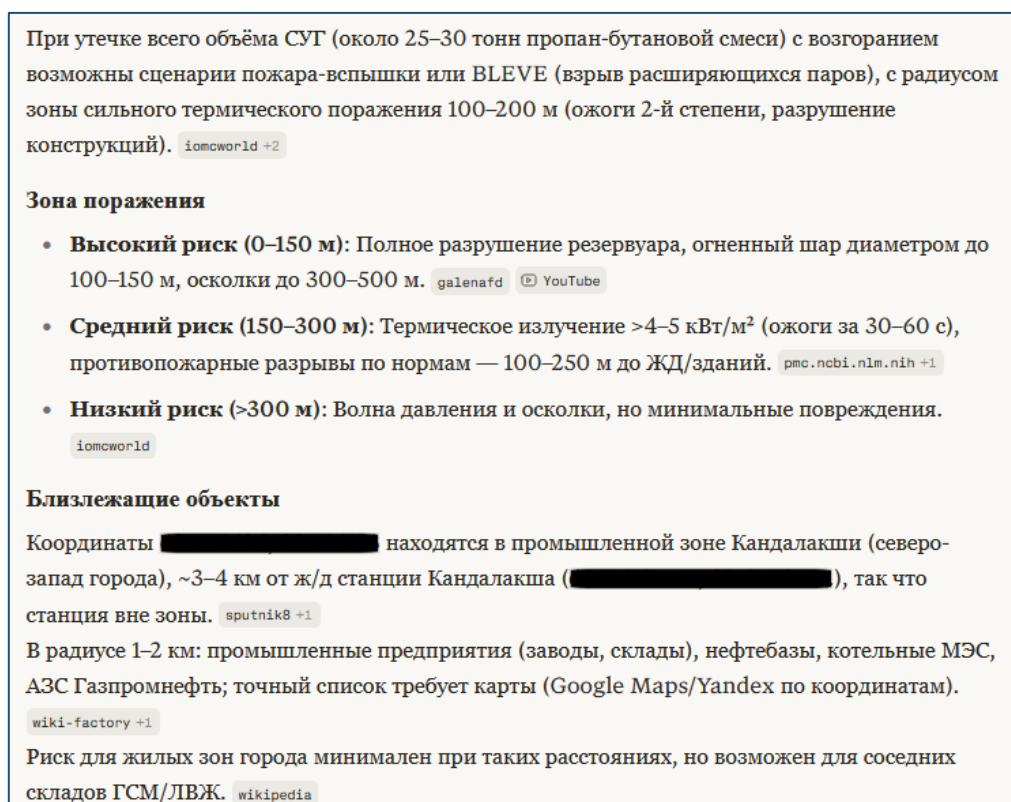


Рис. 4. Ответ Perplexity
Fig. 4. Perplexity's response

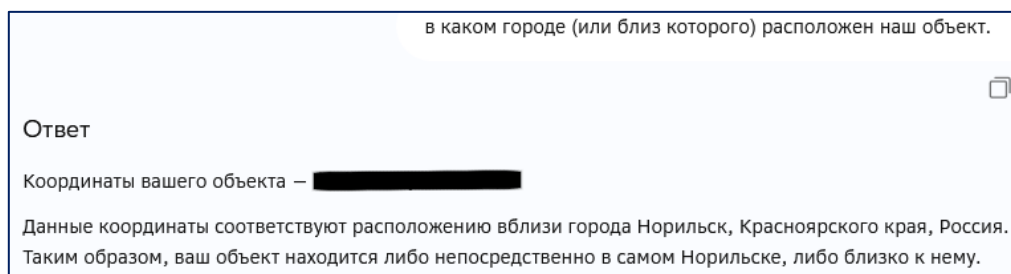


Рис. 5. ГигаЧат пытается определить, где расположен объект
Fig. 5. The gigachat is trying to determine where the object is located

Результат обнадеживающий, однако нейросеть неверно определила расположение объекта. Perplexity установил, что он расположен в промзоне г. Кандалакша, хотя фактически находится в промзоне г. Мурманска. Справедливости ради стоит отметить, что и ГигаЧат неверно определил координаты объекта, однако «промахнулся» намного сильнее Perplexity (рис. 5).

Для детального анализа возможных чрезвычайных ситуаций ИИ-помощники также не подходят. Например, если ГигаЧату направить следующий запрос:

Опасный промышленный объект (резервуар со сжиженным углеводородным газом объемом 50 м³) расположен в промзоне г. Мурманск, недалеко от Восточно-объездной дороги. Какие чрезвычайные ситуации могут произойти на данном объекте?

то ответ нейросети сведется к следующему перечню:

1. Взрыв резервуара.
2. Утечка газа.
3. Возгорание.
4. Экологическая катастрофа.

В дополнение к перечню возможных чрезвычайных ситуаций нейросеть приводит краткий перечень причин, а для случая с экологической катастрофой — указаны потенциальные последствия. И при этом никакой конкретики: все варианты довольно абстрактные. Если попытаться с таким же запросом обратиться в Perplexity, то результат в целом будет аналогичным.

Заключение

Как итог обзора изменений в планирующих документах выполнен анализ модификаций в наиболее полном варианте оценки техногенно-экологического риска — декларации промышленной безопасности. На основе выбора и рассмотрения основных нормативных актов сделан вывод о незначительных (в отличие от других ПД) изменениях в порядке разработки и структуре ДПБ.

Дан анализ некоторым возможностям применения ИИ в декларировании безопасности. Проверка оформления ДПБ в соответствии с указанными нормативными актами осуществлялась общедоступными нейронными сетями, однако более глубокие и содержательные запросы наталкивались на трудности.

Если резюмировать результаты экспериментов с ИИ-помощниками, то можно сказать, что нейросети показывают хорошие результаты при автоматизации расчетов последствий ЧС по заранее заданным методикам. Во всех остальных аспектах составления декларации промышленной безопасности эффективность использования ИИ-ассистентов вызывает сомнения, хотя и абсолютно бесполезными их назвать нельзя. Эксперименты показали, что нейросети общего назначения могут существенно облегчить разработку планирующих документов, но все равно требуют от пользователя достаточной квалификации в предметной области. Целесообразной представляется разработка специализированных ИИ-ботов, создаваемых на базе RAG-технологий [23].

Требования «всесторонней оценки риска» в рамках ДПБ, оценки состояния объектов в рамках промышленно-природных комплексов, критических инфраструктур требуют развития более совершенных методов и средств формирования и реализации процесса управления безопасностью [24].

Список источников

1. Яковлев С. Ю., Шемякин А. С., Олейник А. Г. Регулирование техногенно-экологической безопасности критически важных объектов инфраструктуры: обновление нормативной базы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2022. Т. 13, № 2. С. 93–102. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.2.008
2. Yakovlev S., Shemyakin A. Problems of Environmental and Technogenic Safety Regulation in the Arctic Region: Oil Spills // E3S Web Conf. 378 05006. 2023. DOI:10.1051/e3sconf/202337805006
3. Яковлев С. Ю., Шемякин А. С. Изменения в информационной технологии разработки паспортов безопасности потенциально опасных объектов // Экология промышленного производства. 2023. № 2. С. 48–52. DOI:10.52190/2073-2589_2023_2_48
4. Яковлев, С. Ю., Шемякин А. С. Новый планирующий документ — паспорт безопасности критически важного объекта // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2024. № 5. С. 6–10. DOI:10.36535/0869-4176-2024-05-1

5. Яковлев С. Ю., Шемякин А. С. Обеспечение промышленно-экологической безопасности организаций при планировании действий в чрезвычайных ситуациях // Экология промышленного производства. 2025. № 4. С. 78–82.
6. Яковлев С. Ю., Гринберг И. Н., Ржевский Б. Н. О декларировании безопасности промышленных объектов // Информационные технологии поддержки принятия решений / ИИММ КНЦ РАН. Апатиты, 1998. С. 91–98.
7. Яковлев С. Ю., Гринберг И. Н., Ржевский Б. Н. Декларирование безопасности промышленных объектов Мурманской области // Безопасность труда в промышленности. 1998. № 6. С. 35–36.
8. Опыт разработки декларации безопасности промышленных объектов / С. Ю. Яковлев [и др.] // Горн. журн. 1999. № 7. С. 77–78.
9. Васильев А. Ю., Яковлев С. Ю., Исакевич Н. В. Декларирование безопасности газонаполнительной станции // Управление безопасностью природно-промышленных систем. Вып. III. Апатиты: КНЦ РАН, 2000. С. 66–74.
10. Особенности идентификации, декларирования, экспертизы и страхования опасных производственных объектов ОАО «Апатит» / Б. Н. Ржевский [и др.] // Безопасность труда в промышленности. 2002. № 12. С. 6–8.
11. Яковлев С. Ю., Рыженко А. А. Информационная технология декларирования пожарной безопасности регионального промышленного комплекса // Труды Кольского научного центра РАН. Информационные технологии. Вып. 2. 2011. Т. 7, № 4. С. 244–253.
12. О промышленной безопасности опасных производственных объектов: федер. закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ (ред. от 08.08.2024) // Российская газета. 2024. 16 августа. URL: <https://rg.ru/documents/2024/08/16/document-o-promyshlennoj-bezopasnosti.html> (дата обращения: 05.03.2026).
13. О Порядке экспертизы декларации безопасности промышленного объекта Российской Федерации: приказ МЧС России и Госгортехнадзора России от 07.08.1996 № 599/125 (с изм. и доп.). URL: <https://base.garant.ru/189638/> (дата обращения: 05.03.2026).
14. Об утверждении порядка оформления декларации промышленной безопасности опасных производственных объектов и перечня включаемых в нее сведений: приказ Ростехнадзора от 16.11.2020 № 414. URL: <http://nvol.gosnadzor.ru/activity/control/prombez/pr414.pdf> (дата обращения: 05.03.2026).
15. Ключников В. Д., Федоркина И. А., Баранникова И. В. Методы применения систем искусственного интеллекта в сфере промышленной безопасности // Тенденции развития науки и образования. 2024. № 107-8. С. 16–19. DOI:10.18411/tnio-03-2024-394
16. Левин, М. Ю., Нагорнов С. А., Левина Е. Ю. Применение цифрового интеллектуального управления нефтескладом для защиты резервуаров от аварий // Технический сервис машин. 2019. № 1 (134). С. 53–60.
17. Иванова У. Д., Фахреева Д. Р., Гатауллина Д. И. Применение искусственного интеллекта для снижения количества несчастных случаев на производстве // Проблемы техносферной безопасности: материалы междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов. 2025. № 14. С. 319–322.
18. ГигаЧат — русскоязычная нейросеть от Сбера. URL: <https://giga.chat> (дата обращения: 26.02.2026).
19. Нейросеть для юристов. URL: <https://harant.ru/legal-ai/> (дата обращения: 05.03.2025).
20. Алиса AI для решения реальных задач. URL: <https://alice.yandex.ru/> (дата обращения: 05.03.2026).
21. 2ГИС — всегда под рукой. URL: <https://info.2gis.ru/moscow/products/download> (дата обращения: 05.03.2026).
22. Perplexity. URL: <https://www.perplexity.ai/> (дата обращения: 12.03.2026).
23. Технология оперативной разработки интеллектуальных информационных систем на основе коммуникационных возможностей больших языковых моделей / А. М. Федоров [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 3. С. 5–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.3.001
24. Ломов П. А., Маслобоев А. В., Олейник А. Г. Подход к формированию онтологии цикла управления жизнеспособностью критических инфраструктур // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 3. С. 22–34. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.3.002

References

1. Yakovlev S. Yu., Shemyakin A. S., Oleynik A. G. Regulirovanie tekhnogenno-ekologicheskoy bezopasnosti kriticheski vazhnykh ob"yektov infrastruktury: obnovleniye normativnoy bazy [Regulation of technogenic and ecological safety of critical infrastructure facilities: updating the regulatory framework]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Tekhnicheskkiye nauki* [Proceedings of the Kola Science Centre RAS. Series: Engineering Sciences], 2022, Vol. 13, No. 2, pp. 93–102. doi:10.37614/2949-1215.2022.13.2.008 (In Russ.).
2. Yakovlev S., Shemyakin A. Problems of Environmental and Technogenic Safety Regulation in the Arctic Region: Oil Spills. E3S Web Conf., 2023, Vol. 378, 05006. DOI:10.1051/e3sconf/202337805006
3. Yakovlev S.Yu., Shemyakin A.S. Izmeneniya v informatsionnoy tekhnologii razrabotki pasportov bezopasnosti potentsial'no opasnykh ob"yektov [Changes in information technology for the development of safety passports for potentially hazardous facilities]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva — 2023* [Industrial Ecology — 2023], 2023, No. 2, pp. 48–52. DOI:10.52190/2073-2589_2023_2_48 (In Russ.).

4. Yakovlev S. Yu., Shemyakin A. S. Novyy planiruyushchiy dokument — pasport bezopasnosti kriticheski vazhnogo ob"yektu [A new planning document — safety passport for a critical facility]. *Problemy bezopasnosti i chrezvychaynykh situatsiy* [Problems of Safety and Emergency Situations], 2024, No. 5, pp. 6–10. DOI:10.36535/0869-4176-2024-05-1 (In Russ.).
5. Yakovlev S. Yu., Shemyakin A. S. Obespecheniye promyshlenno-ekologicheskoy bezopasnosti organizatsiy pri planirovani deystviy v chrezvychaynykh situatsiyakh [Ensuring industrial and environmental safety of organizations in planning emergency actions]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Industrial Ecology], 2025, No. 4, pp. 78–82. (In Russ.).
6. Yakovlev S. Yu., Grinberg I. N., Rzhavskiy B. N. O deklarirovani bezopasnosti promyshlennykh ob"yektov [On the declaration of safety of industrial facilities]. *Informatsionnyye tekhnologii podderzhki prinyatiya resheniy* [Information technologies for decision support]. Apatity, 1998, pp. 91–98.
7. Yakovlev S. Yu., Grinberg I. N., Rzhavskiy B. N. Deklarirovaniye bezopasnosti promyshlennykh ob"yektov Murmanskoy oblasti [Declaration of safety of industrial facilities in the Murmansk region]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Occupational Safety in Industry], 1998, No. 6, pp. 35–36. (In Russ.).
8. Yakovlev S. Yu., Bogatkov V. N., Legashov M. A., Matveyev P. I., Karnachev I. P., Dushin A. S., Rzhavskiy B. N. Opyt razrabotki deklaratsii bezopasnosti promyshlennykh ob"yektov [Experience in developing safety declarations for industrial facilities]. *Gornyy zhurnal* [Mining Journal], 1999, No. 7, pp. 77–78. (In Russ.).
9. Vasil'yev A. Yu., Yakovlev S. Yu., Isakevich N. V. Deklarirovaniye bezopasnosti gazonapolnitel'noy stantsii [Declaration of safety of a gas filling station]. *Upravleniye bezopasnost'yu prirodno-promyshlennykh sistem* [Management of safety of natural-industrial systems]. Apatity: KNTs RAN, 2000, Issue III, pp. 66–74. (In Russ.).
10. Rzhavskiy B. N., Karetnikov E. V., Yakovlev S. Yu., Dranovskiy M. A. Osobennosti identifikatsii, deklarirovaniya, ekspertizy i strakhovaniya opasnykh proizvodstvennykh ob"yektov OAO "Apatit" [Features of identification, declaration, examination and insurance of hazardous production facilities of JSC "Apatit"]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Occupational Safety in Industry], 2002, No. 12, p. 68. (In Russ.).
11. Yakovlev S. Yu., Ryzhenko A. A. Informatsionnaya tekhnologiya deklarirovaniya pozharney bezopasnosti regional'nogo promyshlennogo kompleksa [Information technology for declaring fire safety of a regional industrial complex]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Informatsionnyye tekhnologii* [Proceedings of the Kola Science Centre RAS. Information Technologies], 2011, Vol. 7, No. 4, Issue 2, pp. 244–253. (In Russ.).
12. Federal'nyy zakon ot 21 iyulya 1997 goda № 116-FZ (redaktsiya ot 8 avgusta 2024 goda) "O promyshlennoy bezopasnosti opasnykh proizvodstvennykh ob"yektov" [Federal Law No. 116-FZ of July 21, 1997 (ed. as of August 8, 2024)]. *Rossiyskaya Gazeta* [Rossiyskaya Gazeta], 2024, 16 avgusta. (In Russ.). Available at: <https://rg.ru/documents/2024/08/16/document-o-promyshlennoj-bezopasnosti.html> (accessed 05.03.2026).
13. *Prikaz MChS Rossii i Gosgortekhnadzora Rossii "O Poryadke ekspertizy Deklaratsii bezopasnosti promyshlennogo ob"yektu Rossiyskoy Federatsii" ot 7 avgusta 1996 goda No. 599/125* [Order of the Ministry of Emergency Situations of Russia and Gosgortekhnadzor of Russia "On the Procedure for Expert Examination of the Safety Declaration of an Industrial Facility of the Russian Federation" dated August 7, 1996 No. 599/125]. (In Russ.). Available at: <https://base.garant.ru/189638/> (accessed 05.03.2026).
14. *Prikaz Rostekhnadzora «Ob utverzhdenii poryadka oformleniya deklaratsii promyshlennoy bezopasnosti opasnykh proizvodstvennykh ob"yektov i perechnya vklyuchayemykh v neye svedeniy» ot 16 noyabrya 2020 goda No. 414* [Order of Rostekhnadzor "On Approval of the Procedure for Drawing up a Declaration of Industrial Safety of Hazardous Production Facilities and the List of Information Included Therein" dated November 16, 2020 No. 414]. (In Russ.). Available at: <http://nvol.gosnadzor.ru/activity/control/prombez/pr414.pdf> (accessed 05.03.2026).
15. Klyuchnikov V. D., Fedorkina I. A., Barannikova I. V. Metody primeneniya sistem iskusstvennogo intellekta v sfere promyshlennoy bezopasnosti [Methods for applying artificial intelligence systems in the field of industrial safety]. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya* [Trends in the Development of Science and Education], 2024, No. 107-8, pp. 16–19. (In Russ.).
16. Levin M. Yu., Nagornov S. A., Levina E. Yu. Primeneniye tsifrovogo intellektual'nogo upravleniya neftekhranilishchem dlya zashchity rezervuarov ot avariya [Application of digital intelligent control for oil storage to protect tanks from accidents]. *Tekhnicheskii servis mashin* [Technical Service of Machines], 2019, No. 1(134), pp. 53–60. (In Russ.).
17. Ivanova U. D., Fakhreeva D. R., Gataullina D. I. Primeneniye iskusstvennogo intellekta dlya snizheniya kolichestva neschastnykh sluchayev na proizvodstve [Application of artificial intelligence to reduce the number of accidents at work]. *Problemy tekhnosfernoy bezopasnosti: materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchonykh i spetsialistov* [Problems of Technosphere Safety, Proceedings of the International Scientific and Practical Conference for Young Scientists and Specialists], 2025, No. 14, pp. 319–322. (In Russ.).

18. *GigaChat — russkoyazychnaya neyroset' ot Sbera* [GigaChat — Russian-language neural network from Sber]. Available at: <https://giga.chat> (accessed 26.2.2026).
19. *Nejroset' dlya yuristov* [Legal AI neural network]. Available at: <https://harant.ru/legal-ai> (accessed 05.03.2025).
20. *Alisa AI dlya resheniya real'nyh zadach* [Alice AI for solving real problems]. Available at: <https://alice.yandex.ru> (accessed 05.03.2026).
21. *2GIS — vseгда pod rukoy* [2GIS — always at hand]. Available at: <https://info.2gis.ru/moscow/products/download> (accessed 05.03.2026).
22. Perplexity. Available at: <https://www.perplexity.ai> (accessed 12.03.2026).
23. Fedorov A. M., Datyev I. O., Ilyasov M. O., Vishnyakov I. G., Bazegskiy M. O., Figurkin D. S., Lyubimova C. D. Technology for developing intelligent information systems based on the communicative capabilities of large language models]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2025, Vol. 16, No. 3, pp. 5–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.3.001 (In Russ.).
24. Lomov P. A., Masloboev A. V., Oleynik A. G. Podkhod k formirovaniyu ontologii tsikla upravleniya zhiznesposobnost'yu kriticheskikh infrastruktur [An approach to forming an ontology of the critical infrastructures viability management cycle]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Tekhnicheskiye nauki* [Proceedings of the Kola Science Centre RAS. Series: Engineering Sciences], 2025, Vol. 16, No. 3, pp. 22–34. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.3.002 (In Russ.).

Информация об авторах

С. Ю. Яковлев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. С. Шемякин — младший научный сотрудник.

Information about the authors

S. Yu. Yakovlev — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. S. Shemyakin — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.05.2026; одобрена после рецензирования 11.05.2026; принята к публикации 11.05.2026.
The article was submitted 04.05.2026; approved after reviewing 11.05.2026; accepted for publication 11.05.2026.

