



ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

4/2025(16)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

4/2025(16)

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

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

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

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

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

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

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

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

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

Научное издание

Редактор Ю. Н. Еремеева
Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 20.12.2025.
Дата выхода в свет 26.12.2025.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 23,5. Заказ № 61. 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

Аристова Т. И., Королева Е. О., Скуратова Е. А., Терешенков А. В., Салаватов Н. А., Юрасова О. В., Степанов С. И.	Экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты.....	9
Артоболевский С. В., Коптяева А. Г., Подрезова Л. Н., Жуков Г. А., Лебедевская А. Е.	Переработка уран-силицидного облученного ядерного топлива в расплавах соединений молибдена.....	15
Коптяева А. Г., Артоболевский С. В., Подрезова Л. Н., Баркова А. В., Линник К. И.	Щелочное растворение твэлов исследовательских реакторов с дисперсионной топливной композицией.....	22
Головачева А. А., Казарина О. В., Головкина А. И., Маркин З. А.	Ионные пористые полимеры на основе винилимидазола: синтез, характеристика и применение в конверсии CO ₂	29
Грудинский П. И.	Особенности выщелачивания клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства.....	33
Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Бышик А. А., Гаврилюк А. Н.	Белорусские фосфориты как альтернативное сырьё в производстве экстракционной фосфорной кислоты.....	39
Залесов П. О., Киякова А. Ю., Тонконогов Б. П.	Исследование влияния трифенилфосфоритоата на эксплуатационные характеристики компрессорных масел.....	45
Клюшев Ф. К., Конон М. Ю., Гирсова М. А., Аликин М. Б.	Спектральные свойства натриевоборосиликатных стекол, легированных оксидами переходных металлов.....	50
Копыш Е. А., Кузнецова Т. Ф., Прозорович В. Г., Иванец А. И.	Взаимосвязь микроструктуры носителя и функциональных свойств железкремнеземных нанокомпозитов в окислительной деструкции органических поллютантов в водных средах.....	56
Кордик В. О., Соколова Ю. В., Кузнецов Д. В.	Получение активного материала катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов.....	62
Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И.	Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония.....	68
Кузьменков О. А., Щербина О. Б., Ефремов В. В., Калинин А. М.	Влияние механоактивации прекурсора на характеристики цирконата иттрия и керамики на его основе.....	72
Лаврова М. К., Конон М. Ю., Анфимова И. Н.	Электрические свойства ликвировавших двущелочных боросиликатных стекол.....	75
Маркин З. А., Головачева А. А., Казарина О. В., Воротынцев А. В.	Разработка многофункциональных ионных систем для улавливания и конверсии CO ₂	81
Мигулина Е. Е., Кокошкина О. В., Лебедева О. Е.	Синтез и изучение физико-химических свойств церий-титан-содержащих слоистых двойных гидроксидов.....	85
Мохорт М. С., Дормешкин О. Б., Бышик А. А., Гаврилюк А. Н.	Получение технического гексафторсиликата натрия из отхода очистки экстракционной фосфорной кислоты.....	90

Мохорт М. С., Трибуш Н. А., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н.	Получение кормовых и технических фосфатов аммония в процессе комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты.....	95
Мытько Д. В., Шибeka Л. А.	Сорбционное взаимодействие отходов тростника с ионами меди.....	99
Николаева А. Д.	Способ получения волластонита для промышленных целей.....	105
Осадчая Т. Ю., Никитин К. А., Смирнов Е. П., Сальникова Н. В., Афинеевский А. В.	Гидрирование карбона на платиновых и золотых катализаторах под давлением.....	109
Петрова С. В., Токко О. В., Смирнов М. В., Кадетова А. В., Палатников М. Н.	Люминесцентные свойства кристаллов ниобата лития (LiNbO ₃ :Pr) с развитой дефектной структурой.....	112
Кунилова И. В., Писарева А. А., Зеновьев И. А.	Подготовка золошлаковых отходов сжигания угля к выщелачиванию ценных элементов.....	118
Сабурова А. И., Шамсутдинов А. Ш., Замашиков В. В., Вальцифер И. В.	Новые подходы к получению ингибиторов горения с высокой охлаждающей способностью с использованием Mg(OH) ₂	122
Санникова А. Д., Шамсутдинов А. Ш., Кондрашова Н. Б., Замашиков В. В., Вальцифер И. В.	Разработка высокоэффективного ультрадисперсного порошкового огнетушащего средства на основе гидрофобных наночастиц кремнезема.....	127
Селиверстов Е. С., Лебедева О. Е.	«Эффект памяти» высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов.....	133
Скуратова Е. А., Королева Е. О., Юрасова О. В., Терешенков А. В., Петрикова Н. В.	Экстракция цветных металлов аммониевыми солями фосфорорганических кислот.....	137
Солодовников М. А., Трошкина И. Д.	Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания отходов рений-никелевого сплава.....	142
Старовойтова В. Д., Абарина И. В., Коренкова Н. М.	Определение содержания серы в пищевых продуктах методом ICP-AES.....	150
Тарасов В. О., Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Беляев И. М., Грасс В. Э.	Формирование титансодержащего спекающего слоя на частицах SiC и волокнах C/SiC методом синтеза в расплаве солей.....	154
Тимошенко В. В., Чернявский М. В., Мануковская Д. В., Калашников А. О., Грачев Е. А.	Анализ топологических особенностей трехмерных структур на примере микротомографического изображения.....	159
Тимошик О. А., Белогурова Е. А., Тюкавкина В. В., Арешина Н. С., Касиков А. Г., Калинин А. М., Салахов Е. М., Курбатов Е. А.	Применение аморфного кремнезема, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК».....	163

Зеленина Е. В., Чуркина А. В., Щербина О. Б., Нечитайло П. М., Палатников М. Н.	Структура и люминесценция керамических ортотанталатов ортониобатов эрбия и иттербия, полученных микроволновым спеканием.....	168
Шишаева С. М., Николаева А. Д.	Исследование влияния волластонитовых добавок на прочностные свойства керамических материалов.....	174
Балабанова Е. А., Тимошенко М. В., Ахматнабиев М. Ф., Долгин А. С., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Тумаркин А. В., Балабанов С. В., Сычев М. М., Дроздовский А. В.	Перспективные полимерные композиты с высоким содержанием керамических наполнителей для 3D-печати микроволновых элементов.....	179
Короткова Е. Я., Дмитриев А. В., Долматов В. С.	Синтез композиционного материала «карбид вольфрама — углеродное волокно».....	184
Лобач И. П., Вязовова А. С.	Экстракция актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами в азотнокислых средах.....	188
Горячев А. А., Дубровина В. Н., Невзорова Ю. В., Макаров Д. В., Компанченко А. А.	Комплексная переработка лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с извлечением цветных металлов и получением сульфата железа.....	194
Бардыш А. В., Малева А. Ю., Трошкина И. Д.	Характеристики фторполимерсодержащего композита при сорбции рения из азотнокислых сред.....	199

4/2025(16)

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

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

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

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

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

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

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

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

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

Scientific publication

Editor Yu. N. Yeremeyeva
Technical Editor V. Yu. Zhiganov

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

CONTENTS

Aristova T. I., Koroleva E. O., Skuratova E. A., Tereshchenkov A. V., Salavatov N. A., Yurasova O. V., Stepanov S. I.	Liquid-liquid extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid.....	9
Artobolevskii S. V., Koptyaeva A. G., Podrezova L. N., Zhukov G. A., Lebedevskaya A. E.	Processing of uranium-silicide spent nuclear fuel in molybdenum melts.....	15
Koptyaeva A. G., Artobolevskii S. V., Podrezova L. N., Barkova A. V., Linnik K. I.	Alkaline dissolution of fuel rods of research reactors with a dispersion fuel composition.....	22
Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Golovkina A. I., Markin Z. A.	Ionic porous polymers based on vinylimidazole: synthesis, characterization and application in CO ₂ conversion.....	29
Grudinsky P. I.	Leaching characteristics of waelz slag derived from electric arc furnace dust.....	33
Dormeshkin O. B., Mokhart M. S., Byshyk A. A., Hauryliuk A. N.	Belarusian phosphorites as an alternative raw material in the production of wet-process phosphoric acid.....	39
Zalesov P. O., Kilyakova A. Yu., Tonkonogov B. P.	Investigation of the effect of triphenylphosphorothioate on the characteristics of compressor lubricants.....	45
Klyushev F. K., Konon M. Yu., Girsova M. A., Alikin M. B.	Spectral properties of sodium borosilicate glasses doped with transition metal oxides.....	50
Kapysh L. A., Kouznetsova T. F., Prozorovich V. G., Ivanets A. I.	Relationship between the microstructure of the carrier and the functional properties of iron-silica nanocomposites in oxidative destruction of organic pollutants in aqueous environments.....	56
Kordik V. O., Sokolova Y. V., Kuznetsov D. V.	Recovery of cathode active material from spent lithium-ion batteries.....	62
Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I.	Separation of rare earth elements of the medium-heavy group from low-acid nitrate solutions by synergistic mixtures of organophosphorus acids and methyltrioctylammonium nitrate.....	68
Kuzmenkov O. A., Shcherbina O. B., Efremov V. V., Kalinkin A. M.	Influence of mechanical activation of the precursor on the characteristics of yttrium zirconate and ceramics based on it.....	72
Lavrova M. K., Konon M. Yu., Anfimova I. N.	Electrical properties of liquid dialkali borosilicate glasses.....	75
Markin Z. A., Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Vorotyntsev A. V.	Development of multifunctional ionic systems for CO ₂ capture and conversion.....	81
Migulina E. E., Kokoshkina O. V., Lebedeva O. E.	Synthesis and study of physico-chemical properties of cerium and titanium containing layered double hydroxides.....	85

Mokhart M. S., Dormeshkin O. B., Byshyk A. A., Hauryliuk A. N.	Production of technical sodium hexafluorosilicate from waste from wet phosphoric acid purification.....	90
Mokhort M. S., Trybush N. A., Dormeshkin O. B., Gavriluk A. N.	Obtaining feed and industrial ammonium phosphates in the process of complex purification of wetprocess phosphoric acid.....	95
Mytsko D. V., Shibeka L. A.	Sorption interaction of reed waste with copper ions.....	99
Nikolaeva A. D.	A method for producing wollastonite for industrial purposes.....	105
Osadchaya T. Yu., Nikitin K. A., Smimov E. P., Salnikova N. V., Afineevskii A. V.	Hydrogenation of carvone on platinum and gold catalysts under pressure.....	109
Petrova S. V., Tokko O. V., Smimov M. V., Kadetova A. V., Palatnikov M. N.	Luminescent properties of lithium niobate (LiNbO ₃ :Pr) crystals with a developed defect structure.....	112
Kunilova I. V., Pisareva A. A., Zenovev I. A.	Preparation of coal combustion ash and slag waste for leaching of valuable elements.....	118
Saburova A. I., Shamsutdinov A. Sh., Zamashchikov V. V., Valtser I. V.	New approaches to the production of combustion inhibitors with high cooling capacity using Mg(OH) ₂	122
Sannikova A. D., Shamsutdinov A. Sh., Kondrashova N. B., Zamashchikov V. V., Valtsifer I. V.	Development of a highly effective ultrafine powder fire extinguishing agent based on hydrophobic silica nanoparticles.....	127
Seliverstov E. S., Lebedeva O. E.	“Memory effect” of high-entropy layered double hydroxides.....	133
Skuratova E. A., Koroleva E. O., Yurasova O. V., Teresentkov A. V., Petrikova N. V.	Extraction of non-ferrous metals using ammonium salts of organophosphorus acids.....	137
Solodovnikov M. A., Troshkina I. D.	Sorption recovery of tantalum from sulfate-fluoride leaching solutions of rhenium-nickel superalloy waste.....	142
Starovojtova V. D., Abarina I. V., Korenkova. N. M.	Determination of sulfur content in food products by ICP-AES method.....	150
Tarasov V. O., Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Belyaev I. M., Grass V. E.	Formation of titanium-containing sintering layer on SiC particles and C/SiC fibers by molten salt synthesis.....	154
Timoshenko V. V., Chernyavskiy M. V., Manukovskaya D. V., Kalashnikov A. O., Grachyov E. A.	Analysis of topological features of three-dimensional structures using X-μCT images.....	159
Timoshchik O. A., Belogurova E. A., Tyukavkina V. V., Areshina N. S., Kasikov A. G., Kalinkin A. M., Salakhov E. M., Kurbatov E. A.	Application of amorphous silica obtained from metallurgical slags of JSC “Kola MMC”.....	163

Zelenina E. V., Churkina A. V., Shcherbina O. B., Nechitailo P. M., Palatnikov M. N.	Structure and luminescence of ceramic erbium and ytterbium orthoniobate orthotantalates obtained by microwave sintering.....	168
Shishaeva S. M., Nikolaeva A. D.	Investigation of the effect of wollastonite additives on the strength properties of ceramic materials.....	174
Balabanova E. A., Timoshenko M. V., Akhatnabiev M. F., Dolgin A. S., Tyumina N. G., Tyumina Z. G., Tumarkin A. V., Balabanov S. V., Sychev M. M., Drozdovsky A. V.	Promising polymer composites with high ceramic filler content for 3D printing of microwave components.....	179
Korotkova E. Y., Dmitriev A. V., Dolmatov V. S.	Synthesis of composite material «tungsten carbide — carbon fiber».....	184
Lobach P. I., Viazovova A. S.	Extraction of actinides and lanthanides with alkylated phosphoryl ketones in nitric acid solutions.....	188
Goryachev A. A., Dubrovina N. V., Nevzorova Yu. V., Makarov D. V., Kompanchenko A. A.	Comprehensive processing of copper-nickel ore beneficiation tailings with the extraction of non-ferrous metals and production of ferrous sulfate.....	194
Bardysh A. V., Maleva A. Y., Troshkina I. D.	Characteristics of fluoropolymer-containing composite during the sorption of rhenium from nitric acid media.....	199

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Татьяна Ивановна Аристова¹, Елена Олеговна Королева², Елена Алексеевна Скуратова³,
Алексей Викторович Терешенков⁴, Никита Александрович Салаватов⁵,
Ольга Викторовна Юрасова⁶, Сергей Илларионович Степанов⁷**

^{1–6}Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»» имени Н. П. Сажина. Москва, Россия

^{1, 2, 7}Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Москва, Россия

¹tar02@bk.ru

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³EASkuratova@rosatom.ru

⁴AViTereshenkov@rosatom.ru

⁵NASalavatov@rosatom.ru

⁶OYurasova@rosatom.ru

⁷chao_step@mail.ru

Аннотация

В работе изучена экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты из хлоридных и нитратных сред. Показано, что наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются при $\text{pH} \geq 1$ в исходной водной фазе. Установлено время достижения экстракционного равновесия. Приведена изотерма экстракции. Изучена экстракция из смешанных растворов в области далекой от насыщения. Показана принципиальная возможность разделения РЗЭ на среднюю и тяжелую группы с $\beta_{\text{ТБ/Сд}} = 20,5$.

Ключевые слова:

экстракция, редкоземельные элементы, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты

Благодарности:

авторы статьи выражают благодарность ИАСЦ АО «Гиредмет» за проведение физико-химических анализов.

Для цитирования:

Аристова Т. И., Королева Е. О., Скуратова Е. А., Терешенков А. В., Салаватов Н. А., Юрасова О. В., Степанов С. И. Экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001.

Original article

LIQUID–LIQUID EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS WITH MONO-2-ETHYLHEXYL ETHER OF 2-ETHYLHEXYLPHOSPHONIC ACID

**Tatiana I. Aristova¹, Elena O. Koroleva², Elena A. Skuratova³, Alexey V. Tereshchenkov⁴, Nikita A. Salavatov⁵,
Olga V. Yurasova⁶, Sergey I. Stepanov⁷**

^{1–6}Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia

^{1, 2, 7}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

¹tar02@bk.ru

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³EASkuratova@rosatom.ru

⁴AViTereshenkov@rosatom.ru

⁵NASalavatov@rosatom.ru

⁶OYurasova@rosatom.ru

⁷chao_step@mail.ru

Abstract

The liquid–liquid extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid from chloride and nitrate solutions has been studied. The highest distribution coefficients were achieved at $\text{pH} \geq 1$ in the aqueous phase. The time required to reach extraction equilibrium was determined, and the liquid–liquid extraction isotherm was obtained. We demonstrated the possibility of separating rare earth elements into medium and heavy groups with a separation factor of $\beta_{\text{mediumheavy}} = 20.5$.

Keywords:

extraction, rare earth elements, mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to the Analytical Center of JSC "Giredmet" for conducting physicochemical analyses.

For citation:

Aristova T. I., Koroleva E. O., Skuratova E. A., Tereshchenkov A. V., Salavatov N. A., Yurasova O. V., Stepanov S. I. Extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001.

Введение

Получение индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) является актуальной проблемой современной науки и технологии. В настоящее время в России отсутствует производство по разделению среднетяжелой группы (СТГ) РЗЭ [1]. Однако получение индивидуальных элементов СТГ является необходимым для поддержания технологического суверенитета страны, поскольку эти элементы применяются для создания магнитов, люминофоров и лазеров [2].

Для разделения РЗЭ широкое распространение получил метод жидкостной экстракции. В основном среднетяжелую группу РЗЭ разделяют фосфорорганическими кислотами [3]. Перспективным экстрагентом является моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507). P507 — это катионообменный экстрагент [4]. Одним из ключевых преимуществ использования P507 является его способность работать в растворах с умеренно кислым pH, что снижает коррозионную активность среды и минимизирует потребность в дополнительных стадиях — доведения растворов до нужной кислотности [5], в расходах на реактивы. P507 демонстрирует высокую селективность к трехвалентным ионам, таким как актиноиды и редкоземельные элементы [6]. В России РЗЭ чаще выделяют из нитратных сред, тогда как за рубежом, особенно в Китае, преимущественно используют хлоридные системы. Это связано с разными технологическими подходами [7, 8].

Цель настоящей работы — изучение химии экстракции редкоземельных элементов среднетяжелой группы моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты из хлоридных и нитратных сред.

Результаты исследований

В качестве исходных веществ использовались оксиды РЗЭ «ХЧ». Экстрагент — моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты ($C_{16}H_{35}O_3P$) (коммерческое название — P507) с содержанием основного вещества не менее 98 %. В качестве разбавителя был использован керосин.

Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б. Многокомпонентные растворы РЗЭ анализировали в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «Гиредмет» (ИАСЦ АО «Гиредмет») методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Концентрацию P507 определяли методом потенциометрического титрования.

Все эксперименты были проведены при комнатной температуре (22 ± 2 °C). Согласно литературным данным концентрация экстрагента была выбрана равной 1 М [8]. Соотношение фаз составляло О:В = 1:1.

В ходе исследования изучалось влияние кислотности среды на эффективность экстракции гадолиния из нитратных и хлоридных растворов P507. pH варьировали в диапазоне от 0 до 3. Установлено, что наибольший коэффициент распределения достигается при $pH \geq 1$ (рис. 1).

Аналогичные результаты были получены при экстракции из хлоридных сред. В дальнейших экспериментах поддерживалось $pH \geq 1$ (рис. 1).

При экстракции $Gd(NO_3)_3$ 1 М P507 было установлено, что экстракционное равновесие достигается за 10 мин (рис. 2). Дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к значительному росту концентрации металла в органической фазе. Аналогичные результаты получены при экстракции гадолиния из хлоридных сред (рис. 2).

Экспериментально были получены изотермы экстракции $Gd(NO_3)_3$ 1 М P507 при $25 \pm 0,1$ °C (рис. 3).

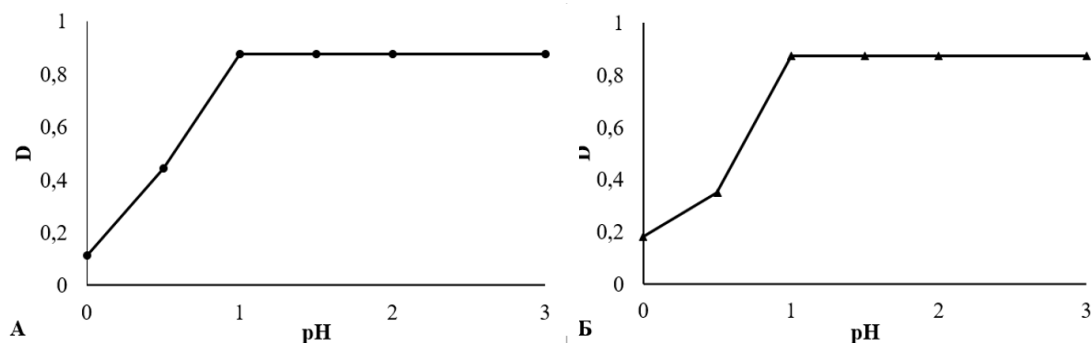


Рис. 1. Зависимость D_{Gd} от pH при экстракции 1 М P507: а — 0,1 М $GdCl_3$; б — 0,1 М $Gd(NO_3)_3$

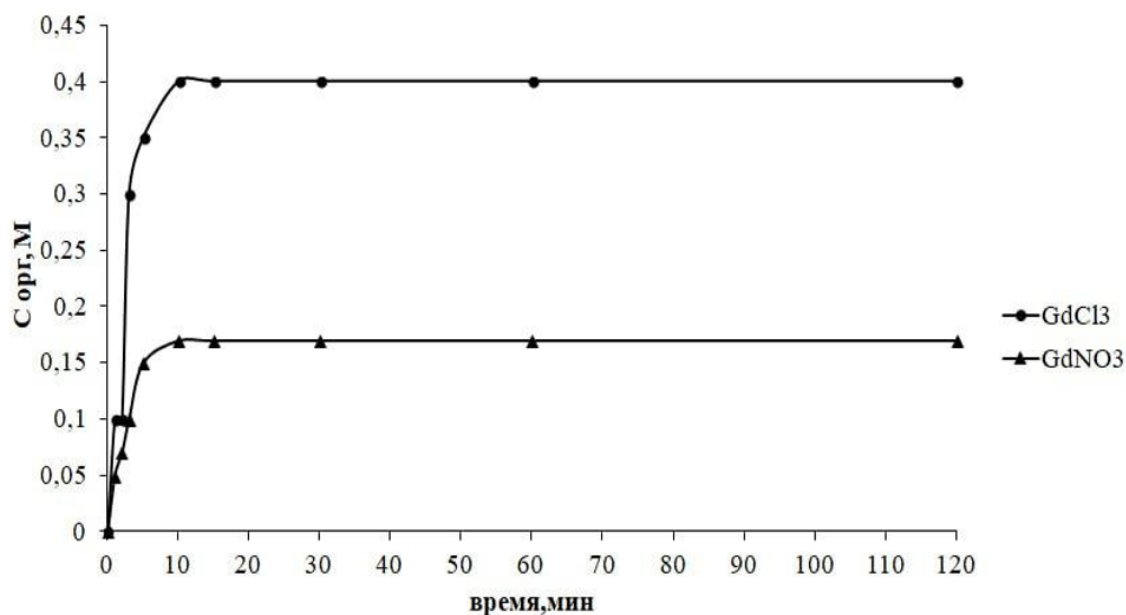


Рис. 2. График зависимости C_{Gd} в органической фазе от времени контакта фаз при экстракции $Gd(NO_3)_3$ и $GdCl_3$ 1М P507

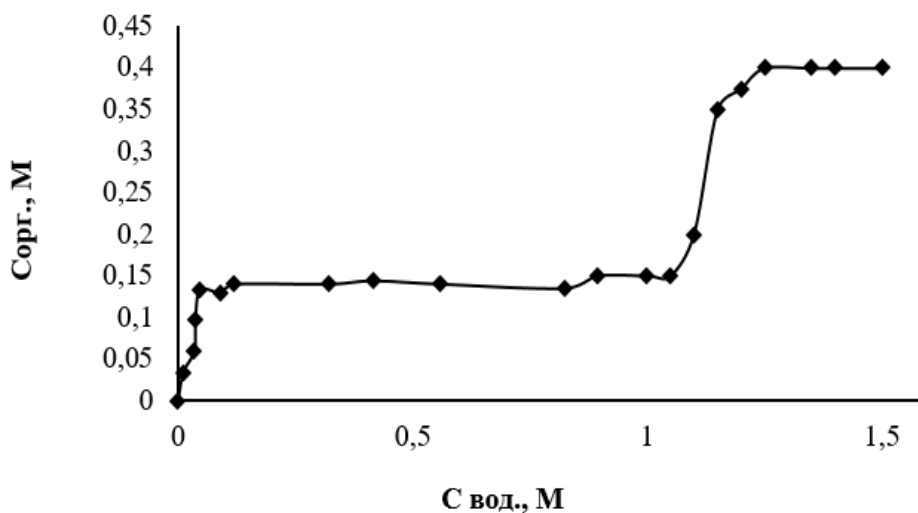
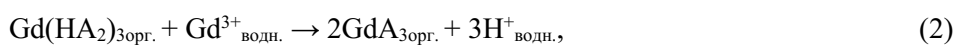
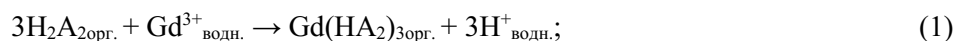


Рис. 3. Изотерма экстракции $Gd(NO_3)_3$ 1М P507

При концентрации $Gd > 1,0$ М наблюдается резкий рост концентрации металла в органической фазе, что может быть связано с изменением механизма экстракции за счет разрушения димеров: в области до 1 М экстракция протекает согласно уравнению (1), а при повышении концентрации металла согласно уравнению (2):



где А — $C_{16}H_{34}O_3P^-$.

Емкость экстрагента согласно изотерме экстракции составляет 0,41 М по гадолинию. Аналогичные результаты были получены при изучении емкости экстрагента методом насыщения. При экстракции из хлоридных сред емкость экстрагента снижается до 0,2 М по гадолинию.

При экстракции РЗЭ из смешанных растворов в области, далекой от насыщения, была получена зависимость коэффициента распределения от порядкового номера для всего ряда лантаноидов (от La до Lu) (рис. 4). Коэффициент распределения растет с увеличением атомного номера Z . Однако зависимость $\lg D$ от Z возрастает нелинейно, в следствие тетрадного эффекта кривая имеет сложный виз, и крутизна ее не одинакова на различных участках [9].

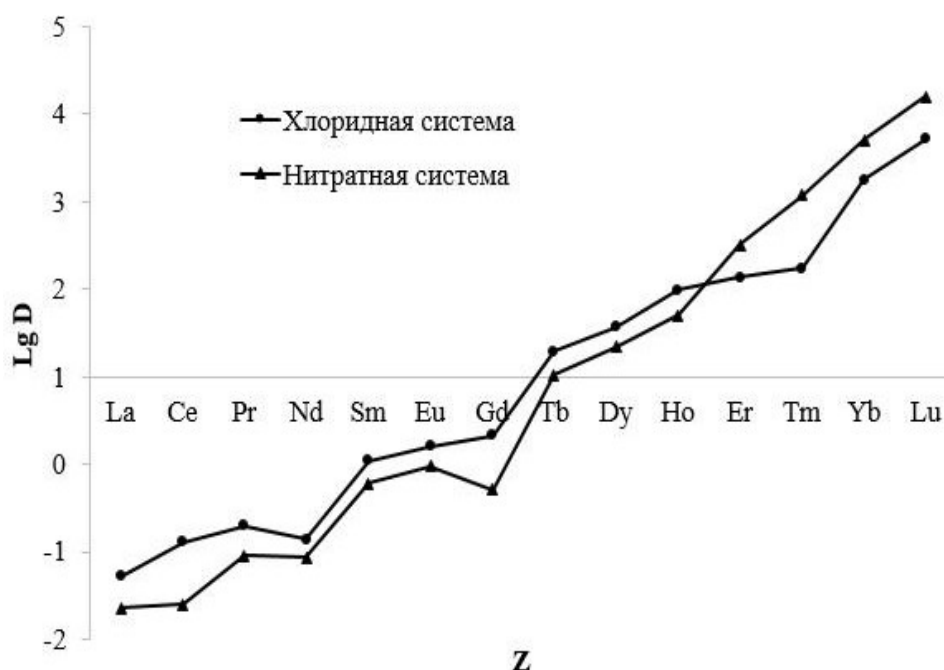


Рис. 4. Зависимость D_{Ln} от Z при экстракции РЗЭ 1М Р507 из нитратной и хлоридной сред

Показано, что большие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции из хлоридных сред, однако лучшие коэффициенты разделения наблюдаются при экстракции из нитратных сред. Так, между средней и тяжелой группой по линии Tb/Gd коэффициент разделения составляет 20,5 при экстракции из азотнокислых сред и 9,06 — для хлоридных сред.

Выводы

Исследована экстракция РЗЭ 1М Р507 в керосине из хлоридных или нитратных растворов. Установлено, что наиболее эффективно экстракция РЗЭ 1М Р507 в керосине протекает из растворов с $pH \geq 1$. Время достижения экстракционного равновесия для обеих сред составляет 10 мин. Экспериментально получены изотермы экстракции Gd 1М Р507 в керосине при $25 \pm 0,1$ °С. Показано, что при повышении концентрации гадолиния в водной фазе выше 1 М происходит смена механизма экстракции. Максимальная емкость экстрагента составляет 0,41 М при экстракции из нитратных сред и 0,2 М — при экстракции из хлоридных сред. Зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера РЗЭ при экстракции 1 М Р507 как из хлоридных, так и из нитратных сред, носит возрастающий характер. Элементы тяжелой группы экстрагируются лучше, чем элементы легкой и средней групп. При экстракции из нитратных сред наблюдаются более высокие коэффициенты разделения, например, $\beta_{Tb/Gd} = 20,5$ при экстракции из нитратных сред, $\beta_{Tb/Gd} = 9,06$ при экстракции из хлоридных сред.

Список источников

1. Юшина Т. И., Петров И. М., Гришаев С. И., Черный С. А. Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № S1. С. 577–608.
2. Применение редких металлов: учеб. пос. / А. М. Чекмарев. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 48 с.
3. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review // Minerals Engineering. 2018. Vol. 121. P. 146–157. doi: 10.1016/j.mineng.2018.03.018
4. Синегрибова О. А. Экстракция в технологии редких металлов: учебное пособие. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 112 с.
5. Zhu X., Li W., Xing B., Zhang Y. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P507 // Journal of Rare Earths. 2019. doi: 10.1016/j.jre.2019.12.001
6. Chowta S., Mohapatra P. K., Tomar B. S., Michael K. M., Manchanda V. K. Pre-Concentration of Americium (III) from Low Acid Solutions Using an Emulsion Liquid Membrane Containing PC-88A as the Carrier Extractant // SESTEC-2008. Mumbai: B.A.R.C., 2008.
7. Семенов А. А. Получение Nd_2O_3 экстракционным разделением редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса / А. А. Семенов, А. М. Абрамов, Ю. Б. Соболев // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 272–276. doi: 10.7868/S0002337X16020135.
8. Fu N., Sui Z., Tanaka M. Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507 // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. Vol. 21, № 9. P. 2093–2098. doi:10.1016/s1003-6326(11)60978-3
9. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 228 с.

References

1. Yushina T. I., Petrov I. M., Grishaev S. I., Chernyy S. A. Obzor rynka RZM i tekhnologiy pererabotki redkozemel'nogo syr'ya [Review of the REM Market and Technologies for Processing Rare Earth Raw Materials]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal) [Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)]*, 2015, No. S1, pp. 577–608. (In Russ.).
2. Chekmarev A. M. *Primenenie redkikh metallov [Application of Rare Metals]*. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2013, 48 p. (In Russ.).
3. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 2018, Vol. 121, pp. 146–157. doi: 10.1016/j.mineng.2018.03.018
4. Sinegribova O. A. *Ekstraktsiya v tekhnologii redkikh metallov [Solvent Extraction in Rare Metal Technology]*. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2014, 112 p. (In Russ.).
5. Zhu X., Li W., Xing B., Zhang Y. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P507. *Journal of Rare Earths*, 2019. doi: 10.1016/j.jre.2019.12.001
6. Chowta S., Mohapatra P.K., Tomar B.S., Michael K.M., Manchanda V.K. Pre-Concentration of Americium (III) from Low Acid Solutions Using an Emulsion Liquid Membrane Containing PC-88A as the Carrier Extractant. *SESTEC-2008*. Mumbai, B.A.R.C., 2008.
7. Semenov A. A., Abramov A. M., Sobol' Yu.B. Poluchenie Nd_2O_3 ekstraktsionnym razdeleniem redkozemel'nogo kontsentrata, vydelenno iz fosfogipsa [Production of Nd_2O_3 by Solvent Extraction of Rare Earth Concentrate Recovered from Phosphogypsum]. *Neorganicheskie materialy [Inorganic Materials]*, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 272–276. doi:10.7868/S0002337X16020135. (In Russ.).
8. Fu N., Sui Z., Tanaka M. Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, Vol. 21, No. 9, pp. 2093–2098. doi: 10.1016/s1003-6326(11)60978-3
9. Mikhailichenko A. I., Mikhlin E. B., Patrikeev Yu. B. Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 1987. 228 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. И. Аристова — студент, стажер-исследователь;

Е. О. Королева — аспирант, младший научный сотрудник;

Е. А. Скуратова — младший научный сотрудник;

А. В. Терешенков — научный сотрудник;

Н. А. Салаватов — кандидат химических наук, руководитель направления;

О. В. Юрасова — кандидат технических наук, начальник лаборатории;

С. И. Степанов — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.

Information about the authors

T. I. Aristova — Student, Research Intern;

E. O. Koroleva — PhD Student, Junior Researcher;

E. A. Skuratova — Junior Researcher;

A. V. Tereshchenkov — Researcher;

N. A. Salavatov — Ph.D. (Chemistry), Head of Research Direction;

O. V. Yurasova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;

S. I. Stepanov — Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of Department of Rare Elements and Nanomaterials, D. Mendeleev University of Chemical Technology.

Статья поступила в редакцию 14.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 14.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 621.039.59
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.002

ПЕРЕРАБОТКА УРАН-СИЛИЦИДНОГО ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА В РАСПЛАВАХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

**Сергей Владимирович Артоболевский¹, Анастасия Геннадиевна Коптяева²,
Любовь Николаевна Подрезова³, Глеб Андреевич Жуков⁴, Анна Евгеньевна Лебедевская⁵**

^{1–5}Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», Москва, Россия

^{4, 5}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹SVArtobolevsky@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3136-980X>

²AGKoptyaeva@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0008-8717-747X>

³LNPodrezova@bochvar.ru

⁴GLEAZhukov@bochvar.ru

⁵AELebedevskaya@bochvar.ru

Аннотация

Приведены показатели эффективности перекристаллизационного выделения оксидов урана и плутония из имитатора облученного ядерного топлива (ОЯТ) с использованием соединений молибдена в качестве расплава-растворителя. Предложена и обоснована новая технологическая схема, включающая в себя операции растворения ОЯТ в расплаве триоксида молибдена MoO_3 , перитектическое разложение молибдатов UO_2MoO_4 и $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$ с образованием соответствующих оксидов, а также последующую промывку расплавом молибдата натрия Na_2MoO_4 .

Ключевые слова:

облученное ядерное топливо, пирохимическая переработка, молибдат уранила, молибдат плутония

Благодарности:

статья подготовлена в рамках Единого отраслевого плана Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (Госкорпорации «Росатом»), проект ЕОТП-ТЦПМ 404.

Финансирование:

Единый отраслевой план НИОКР Госкорпорации «Росатом» (проект ЕОТП-ТЦПМ 404).

Для цитирования:

Артоболевский С. В., Коптяева А. Г., Подрезова Л. Н., Жуков Г. А., Лебедевская А. Е. Переработка уран-силицидного облученного ядерного топлива в расплавах соединений молибдена // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 15–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.002.

Original article

PROCESSING OF URANIUM-SILICIDE SPENT NUCLEAR FUEL IN MOLYBDENUM MELTS

**Sergei V. Artobolevskii¹, Anastasia G. Koptyaeva², Lyubov N. Podrezova³, Gleb A. Zhukov⁴,
Anna E. Lebedevskaya⁵**

^{1–5}Joint-stock company «Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar», Moscow, Russia

^{4, 5}Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

¹SVArtobolevsky@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3136-980X>

²AGKoptyaeva@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0008-8717-747X>

³LNPodrezova@bochvar.ru

⁴GLEAZhukov@bochvar.ru

⁵AELebedevskaya@bochvar.ru

Abstract

The efficiency of uranium and plutonium oxides extraction via recrystallization from a simulated spent nuclear fuel (SNF) using molybdenum compounds as a flux is presented. A novel process scheme, incorporating the dissolution of SNF in molten molybdenum trioxide MoO_3 , peritectic decomposition of uranyl molybdate and plutonium(IV) molybdate $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$ to yield the respective oxides, and subsequent washing with molten sodium molybdate Na_2MoO_4 is proposed and justified.

Keywords:

spent nuclear fuel, pyrochemical processing, uranyl molybdate, plutonium molybdate

Acknowledgments:

research work was carried out within the framework of the Unified Sectoral Thematic Plan of the State Corporation Rosatom (EOTP-TCPM 404).

Funding:

Unified Sectoral Thematic Plan of the State Corporation Rosatom (EOTP-TCPM 404).

For citation:

Artobolevskii S. V., Koptyaeva A. G., Podrezova L. N., Zhukov G. A., Lebedevskaya A. E. Processing of uranium-silicide spent nuclear fuel in molybdenum melts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 15–21. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.002.

Введение

Основным промышленно освоенным методом переработки облученного ядерного топлива в мире в настоящее время является водно-экстракционный PUREX-процесс, основанный на способности ТБФ (три-н-бутилфосфата) извлекать уран и плутоний из азотнокислых растворов. Экстракция производится с применением специализированных массообменных аппаратов — смесителей-отстойников либо центробежных экстракторов. Работоспособность указанного оборудования весьма чувствительна по отношению к накоплению осадков различного происхождения, что, в свою очередь, накладывает ограничения на состав перерабатываемого облученного топлива (ОЯТ), требует снижения глубины выгорания и, как следствие, сокращения продолжительности реакторной кампании [1].

Дисилицид триурана U_3Si_2 рассматривается в качестве основы для создания так называемого толерантного ядерного топлива — топлива, устойчивого к авариям с потерей теплоносителя (loss of coolant accident, LOCA). Переработка облученного уран-силицидного топлива по существующей схеме затруднительна по причине высокого содержания кремния в технологическом потоке, направляемом в первый экстракционный цикл. Исследования, проводимые в настоящее время совместно ВНИИНМ им. А. А. Бочвара, РХТУ им. Д. И. Менделеева и Радиевым институтом им. В. Г. Хлопина показывают, что кремний сложным образом распределяется между экстрактами и рафинатами первого цикла и может накапливаться в регенерируемых делящихся материалах.

Альтернативным подходом к переработке новых видов топлива (с глубоким выгоранием, малым временем выдержки, нестандартной композицией) может являться комбинированная схема, в которой головные операции выполняются в средах, инертных к воздействию ионизирующих излучений и мощного тепловыделения — расплавах неорганических соединений — с дальнейшей переработкой продукта по действующей схеме, принятой на заводе РТ-1 ФГУП «ПО «Маяк» либо в опытно-демонстрационном центре ФГУП «ГХК» [2].

В качестве расплавов, применяемых для переработки ОЯТ, могут быть использованы различные системы [3]. Общим требованием к ним является эффективное растворение компонентов ядерного топлива при сравнительно низких температурах с дальнейшей возможностью выделения целевых компонентов. Физико-химической основой таких операций является метод раствор-расплавной перекристаллизации.

Расплавы состава «триоксид молибдена — легкоплавкий молибдат» давно и широко используются для получения высококачественных кристаллов тугоплавких и плавящихся с разложением соединений [4, 5]. Ранее во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара исследовалась возможность применения расплава $Na_2MoO_4 - MoO_3$ для перекристаллизационного выделения соединений ядерных материалов (ЯМ), однако по ряду причин работы завершены не были [6, 7].

В настоящей работе представлены результаты исследований взаимодействия некоторых компонентов ОЯТ с расплавами соединений молибдена; на основе представленных данных предложен обновленный вариант технологической схемы.

Результаты исследований

Исследование взаимодействия компонентов облученного ядерного топлива (в первую очередь, урана и плутония) с расплавами системы $Na_2MoO_4 - MoO_3$ в зависимости от условий проведения процесса приводит к необходимости изучения трехкомпонентных фазовых диаграмм систем $UO_2 - MoO_3 - Na_2MoO_4$, $UO_3 - MoO_3 - Na_2MoO_4$ и $PuO_2 - MoO_3 - Na_2MoO_4$. Авторам не известны работы, в которых указанные диаграммы состояния были бы воспроизведены в полном и непротиворечивом виде. Информация о структуре и свойствах сложных соединений, принадлежащих перечисленным системам, была частично восстановлена по данным публикаций [7–14].

Определено, что в трехкомпонентном поле $UO_3 - MoO_3 - Na_2MoO_4$ (отвечающему проведению перекристаллизации в окислительной атмосфере) может образовываться большое количество сложных оксидов урана-молибдена-натрия, при этом границы существования фаз и точки инвариантных равновесий в большинстве случаев не определены.

Для упрощения технологической схемы во избежание распределения урана и плутония по фазам с близкими кристаллохимическими свойствами в качестве растворителя было предложено использовать

триоксид молибдена MoO_3 . В бинарной системе $\text{UO}_3 - \text{MoO}_3$ установлено [15] существование одного химического соединения — молибдата уранила UO_2MoO_4 , разлагающегося [15, 16] с образованием закиси-оксида урана и MoO_3 . Аналогичным свойством обладают молибдаты плутония и нептуния, в то же время перитектический распад не характерен для молибдатов большинства продуктов деления, в том числе редкоземельных металлов, цезия и стронция. Указанное различие легло в основу перспективной схемы процесса перекристаллизационной очистки (рис. 1). Отметим, что исключение молибдата натрия из состава расплава-растворителя приводит к повышению температуры плавления системы до 800°C , а также к увеличению скорости испарения MoO_3 , обладающего высоким давлением насыщенного пара и кипящего при 1150°C .

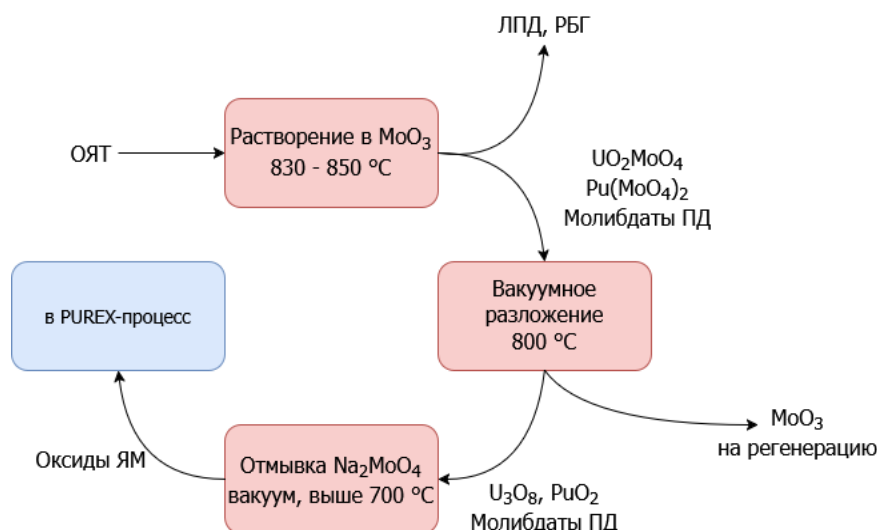


Рис. 1. Предложенная схема процесса перекристаллизационной очистки компонентов облученного ядерного топлива с использованием расплава соединений молибдена: ЛПД — летучие продукты деления; РБГ — радиоактивные благородные газы

Для проверки эффективности предложенной технологической схемы был подготовлен имитатор ОЯТ, содержащий основные продукты деления в количествах, эквивалентных накопленным в ЭТВС (экспериментальных тепловыделяющих сборках), облучавшихся в реакторе МИР.М1 ГНЦ НИИАР в течение кампании длительностью 450 эфф. сут с плотностью потока тепловых нейтронов до $5,0 \cdot 10^{18}$ нейтр $\cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Состав подготовленного имитатора ОЯТ приведен в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля элементов относительно урана, %

Pu	Cs	Sr	Nd	La	Eu	Y	Zr	Si
17,4	0,88	0,05	0,75	0,75	0,75	0,05	0,62	7,5

Фазовый состав смесей определяли методом порошковой дифракции рентгеновского излучения с применением порошкового дифрактометра Colibri производства АО «ИЦ “Буревестник”» ($\text{CuK}\alpha$, режим съемки — непрерывный, скорость — $0,5^\circ/\text{мин}$). Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Match!, FullProf и X’Pert HighScore Plus. Распределение элементов по поверхности образцов исследовали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (модуль ЭДС Aztec производства Oxford Instruments, размещенный на базе сканирующего электронного микроскопа Coхem CX-200 Plus).

Результаты экспериментов показали, что триоксид молибдена является крайне эффективным растворителем компонентов облученного ядерного топлива. В частности, в течение контрольного промежутка времени (3 ч) при температуре 850°C достигается полное растворение U_3Si_2 в виде порошков и таблеток (рис. 2). Аналогичным образом растворяется диоксид плутония (порошок),

диоксид урана в виде порошков и таблеток. Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что единственными фазами, образуемыми ураном и плутонием, являются соответствующие молибдаты UO_2MoO_4 и $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$.

Полученные молибдаты далее были подвергнуты разложению путем нагрева до $800\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме (остаточное давление колебалось в пределах $0,1\text{--}1$ мм рт. ст.) с целью синтеза соответствующих оксидов и отгонки MoO_3 . Для регенерации триоксида молибдена в верхней части реакционного объема (реторты, выполненной из нержавеющей стали) был размещен керамический водоохлаждаемый фланец — коллектор. Анализ изменения массы реакционной смеси и коллектором показал, что предложенный метод позволяет эффективно конденсировать до 99 % триоксида молибдена, испаряющегося с зеркала расплава.

Поверхность коллекторов, размещенных в вакуумируемой реторте, была исследована методами сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что конденсирующиеся кристаллы полностью состоят из триоксида молибдена; захвата продуктов деления либо соединений ядерных материалов не происходит. Микрофотография кристаллов MoO_3 приведена на рис. 3.

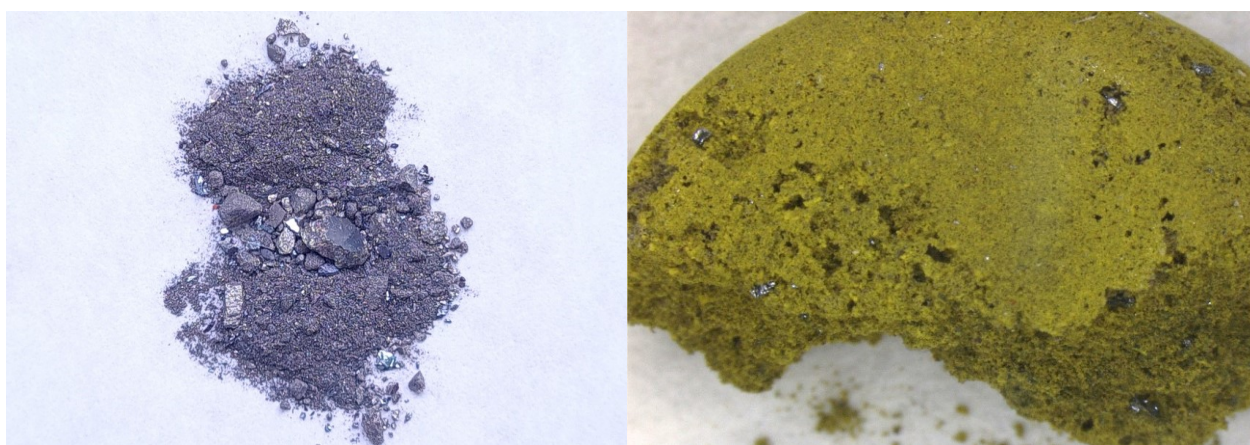


Рис. 2. Дисилицид урана до взаимодействия с триоксидом молибдена (слева) и после (справа).
Металлические агломераты — кремний

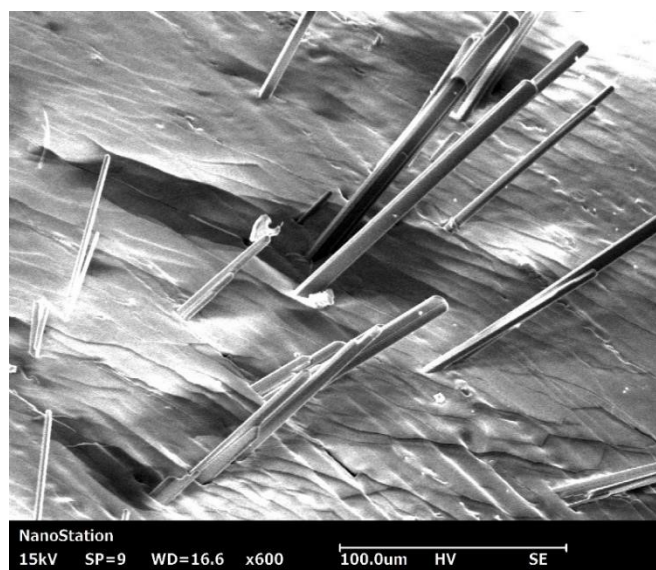


Рис. 3. Микрофотография кристаллов триоксида молибдена, полученных перитектическим разложением молибдата уранила в вакууме

Полученные перитектическим разложением соответствующих молибдатов закись-окись урана и диоксид плутония очищались от продуктов деления промывкой расплава молибдата натрия при температурах несколько выше плавления Na_2MoO_4 (выше 700 °С) в атмосфере вакуума либо инертного газа (аргона). В результате проведения процесса в образцах достигалось разделение по плотности фаз оксидов ядерных материалов и молибдата натрия, содержащего продукты деления.

Для исследования распределения продуктов деления между указанными фазами был применен метод оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС, спектрометр EXPEC 6500, оборудованный системой автоподачи проб. Для генерации плазмы использовался аргон чистотой 99,9995 %. Слой молибдата натрия отделяли отмывкой водой, после чего растворяли в HNO_3 фазу оксидов. В табл. 2 приведены массовые доли ПД, установленные в фазе молибдата натрия

Таблица 2

Степень перехода некоторых продуктов деления в молибдат натрия, масс. %

Cs	Sr	Nd	La	Eu	Y	Zr	Si
> 90	93	> 99	> 99	> 99	> 99	86	79

Выводы

Предложена и экспериментально проверена новая технологическая схема пирохимической переработки облученного ядерного топлива, основанная на использовании триоксида молибдена в качестве расплава-растворителя. Этапы процесса — растворение компонентов ОЯТ в MoO_3 , вакуумное разложение молибдатов уранила и плутония, промывка расплавом молибдатом натрия — исследованы при помощи дифракционных и спектральных методов.

Методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определена эффективность разделения ядерных материалов и продуктов деления.

Список источников

1. Мясоедов Б. Ф., Калмыков С. Н., Шадрин А. Ю. Химические технологии замыкания ядерного топливного цикла // Вестник Российской академии наук. 2021. Т. 91, № 5. С. 459–469.
2. Шадрин А. Ю., Кашеев В. А., Двоглазов К. Н. [и др.] Методы переработки смешанного U-Pu ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах с повышенным выгоранием и малым временем выдержки // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4(87). С. 48–60.
3. Bychkov A. V., Skiba O. V. Review on non-aqueous nuclear fuel reprocessing and separation methods // Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. 1999. Vol. 1. P. 71–98.
4. Juillerat C. A. Flux Crystal Growth: A Versatile Technique to Reveal the Crystal Chemistry of Complex Uranium Oxides // Dalton Transactions. 2019. Vol. 48. P. 3162–3181.
5. Zhao B. C. et al. Flux growth and characterization of $\text{SrMo}_{0.93}\text{O}_3$ single crystal // Journal of Crystal Growth. 2006. Vol. 290. P. 292–295.
6. Устинов О. А., Суханов Л. П., Якунин С. А. Регенерация оксидного отработавшего ядерного топлива перекристаллизацией в молибдатных расплавах // Атомная энергия. 2006. Т. 101, № 4. С. 316–318.
7. Устинов О. А. Физико-химическое обоснование регенерации отработавшего оксидного уран-плутониевого топлива перекристаллизацией в молибдатных расплавах // Атомная энергия. 1997. Т. 82, № 2. С. 100–104.
8. Keskar M. et al. X-ray and thermal studies of mixed valent uranium molybdates // Journal of Nuclear Materials. 2012. Vol. 421. P. 147–152.
9. Dahale N. D. et al. Structural and thermal studies on $\text{Na}_2\text{U}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{U}(\text{MoO}_4)_4$ // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 440. P. 145–149.
10. Krivovichev S. V., Burns P. C. $\gamma\text{-UMo}_2\text{O}_8$ as a New Polymorph of Uranium Dimolybdate Containing Tetravalent Uranium // Doklady Physics. 2004. Vol. 49, № 2. P. 1976–1977.
11. Miyake C., Matsumura M., Taniguchi K. Mutual oxidation states of uranium and molybdenum in U-Mo-O ternary oxides // J. Less-Comm. Met. 1990. № 163. P. 133–141.
12. Krivovichev S. V., Finch R. J., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. V. Topologically distinct uranyl dimolybdate sheets in the structures of $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ and $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$ // The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40. P. 193–200.

13. Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. III. New structural themes in $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ and $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$ // *The Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39. P. 197–206.
14. Corcoran E. C. Thermodynamic investigations of the uranium-molybdenum-oxygen system by a coupling of density functional theory and CALPHAD methodologies // *Calphad*. 2018. Vol. 63. P. 196–211.
15. Устинов О. А., Андрианов М. А., Чеботарёв Н. Т. и др. Система $\text{MoO}_3 - \text{UO}_3$ // *Атомная энергия*. 1973. Т. 34, № 3. С. 155–157.
16. Nagai T. et al. Synthesis and investigation of uranyl molybdate UO_2MoO_4 // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. № 433. P. 397–403.

References

1. Myasoedov B. F., Kalmykov S. N., Shadrin A. Yu. Himicheskie tekhnologii zamykaniya yadernogo toplivnogo cikla [Chemical technologies for closing the nuclear fuel cycle]. *Vestnik Rossijskoj akademii nauk* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences], 2021, Vol. 91, No. 5, pp. 459–469. (In Russ.).
2. Shadrin A. Yu., Kashcheev V. A., Dvoeglazov K. N., Maslennikov A. G., Mochalov Yu. S., Zherebcov A. A., Zhdanova O. V., Volk V. I., Ustinov O. A., Dmitriev S. A. Metody pererabotki smeshannogo U-Pu OYAT reaktorov na bystryh nejtronah s povyshennym vygoraniem i malym vremenem vyderzhki [Methods for reprocessing mixed U-Pu spent nuclear fuel from fast neutron reactors with increased burnup and short holding time]. *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy* [Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials], 2016, No. 4(87), pp. 48–60. (In Russ.).
3. Bychkov A. V., Skiba O. V. Review on non-aqueous nuclear fuel reprocessing and separation methods. *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*, 1999, Vol. 1, pp. 71–98.
4. Juillerat C. A. Flux Crystal Growth: A Versatile Technique to Reveal the Crystal Chemistry of Complex Uranium Oxides. *Dalton Transactions*, 2019, Vol. 48, pp. 3162–3181.
5. Zhao B. C., Sun Y. P., Zhang S. B., Zhu X. B., Song W. H. Flux growth and characterization of $\text{SrMo}_{0.93}\text{O}_3$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 290, pp. 292–295.
6. Ustinov O. A., Suhanov L. P., Yakunin S. A. Regeneraciya oksidnogo otrabotavshogo yadernogo topliva perekristallizaciej v molibdatnyh rasplavah [Regeneration of spent nuclear fuel oxide by recrystallization in molybdate melts]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2006, Vol. 101, No. 4, pp. 316–318. (In Russ.).
7. Ustinov O. A. Fiziko-himicheskoe obosnovanie regeneracii otrabotavshogo oksidnogo uran-plutonievogo topliva perekristallizaciej v molibdatnyh rasplavah [Physicochemical justification of regeneration of spent uranium-plutonium oxide fuel by recrystallization in molybdate melts]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 1997, Vol. 82, No. 2, pp. 100–104. (In Russ.).
8. Keskar M., Sali S. K., Dahale N. D., Krishnan K., Phatak R., Kulkarni N. K., Kannan S. X-ray and thermal studies of mixed valent uranium molybdates. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, Vol. 421, pp. 147–152.
9. Dahale N. D., Keskar M., Kulkarni N. K., Singh Mudher K. D. Structural and thermal studies on $\text{Na}_2\text{U}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{U}(\text{MoO}_4)_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2007, Vol. 440, pp. 145–149.
10. Krivovichev S.V., Burns P.C. $\gamma\text{-UMo}_2\text{O}_8$ as a New Polymorph of Uranium Dimolybdate Containing Tetravalent Uranium. *Doklady Physics*, 2004, Vol. 49, No. 2, pp. 1976–1977.
11. Miyake C., Matsumura M., Taniguchi K. Mutual oxidation states of uranium and molybdenum in U-Mo-O ternary oxides. *J. Less-Comm. Met*, 1990, No. 163, pp. 133–141.
12. Krivovichev S. V., Finch R. J., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. V. Topologically distinct uranyl dimolybdate sheets in the structures of $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ and $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$. *The Canadian Mineralogist*, 2002, Vol. 40, pp. 193–200.
13. Krivovichev S. V., Burns P. C. Crystal chemistry of uranyl molybdates. III. New structural themes in $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ and $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$. *The Canadian Mineralogist*, 2001, Vol. 39, pp. 197–206.
14. Corcoran E. C. Thermodynamic investigations of the uranium-molybdenum-oxygen system by a coupling of density functional theory and CALPHAD methodologies. *Calphad*, 2018, Vol. 63, pp. 196–211.
15. Ustinov O. A., Andrianov M. A., Chebotaryov N. T., Novoselov G. P. Sistema $\text{MoO}_3 - \text{UO}_3$ [$\text{MoO}_3 - \text{UO}_3$ system]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 1973, Vol. 34, No. 3, pp. 155–157. (In Russ.).
16. Nagai T., Sato N., Kitawaki S.-i., Uehara A., Fujii T., Yamana H., Myochin M. Synthesis and investigation of uranyl molybdate UO_2MoO_4 . *Journal of Nuclear Materials*, 2013, No. 433, pp. 397–403.

Информация об авторах

С. В. Артоболевский — аспирант, младший научный сотрудник;
А. Г. Коптяева — аспирант, инженер-технолог;
Л. Н. Подрезова — кандидат технических наук, начальник отдела;
Г. А. Жуков — студент специалитета, стажер;
А. Е. Лебедевская — студент специалитета, стажер.

Information about the authors

S. V. Artobolevskii — Graduate Student, Junior researcher;
A. G. Koptyaeva — Graduate Student, Process engineer;
L. N. Podrezova — PhD (Technology), Head of the department;
G. A. Zhukov — Specialist degree student, Intern;
A. E. Lebedevskaya — Specialist degree student, Intern.

Статья поступила в редакцию 10.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 10.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 621.039.59
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.003

ЩЕЛОЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТВЭЛОВ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РЕАКТОРОВ С ДИСПЕРСИОННОЙ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ

**Анастасия Геннадиевна Коптяева¹, Сергей Владимирович Артоболевский²,
Любовь Николаевна Подрезова³, Алина Вячеславовна Баркова⁴, Константин Игоревич Линник⁵**

^{1–5}Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», Москва, Россия

^{4,5}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹AGKoptyaeva@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0008-8717-747X>

²SVArtobolevsky@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3136-980X>

³LNPodrezova@bochvar.ru

⁴barkovalinaa@gmail.com

⁵linnik-kostia@yandex.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований по определению возможности удаления алюминиевой матрицы дисперсионных твэлов щелочным растворением с последующей передачей нерастворимых соединений ядерных материалов и продуктов деления для переработки по схеме, принятой в настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк». Оценено распределение урана, алюминия и кремния по технологическим потокам, образующимся на этапе щелочного растворения, обсуждены преимущества и недостатки предлагаемой операции.

Ключевые слова:

дисперсионное топливо, дисилицид триурана, алюминиевая матрица, щелочное растворение, исследовательский реактор

Благодарности:

исследовательская работа выполнена в рамках Единого отраслевого тематического плана ГК «Росатом» (ЕОТП-ТЦПМ-404).

Финансирование:

Единый отраслевой план НИОКР Госкорпорации «Росатом» (проект ЕОТП-ТЦПМ 404).

Для цитирования:

Коптяева А. Г., Артоболевский С. В., Подрезова Л. Н., Баркова А. В., Линник К. И. Щелочное растворение твэлов исследовательских реакторов с дисперсионной топливной композицией // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 22–28. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.003

Original article

ALKALINE DISSOLUTION OF FUEL RODS OF RESEARCH REACTORS WITH A DISPERSION FUEL COMPOSITION

**Anastasia G. Koptyaeva¹, Sergei V. Artobolevskii², Lyubov N. Podrezova³, Alina V. Barkova⁴,
Konstantin I. Linnik⁵**

^{1–5}Joint-stock company «Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar», Moscow, Russia

^{4,5}Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

¹AGKoptyaeva@bochvar.ru, <https://orcid.org/0009-0008-8717-747X>

²SVArtobolevsky@bochvar.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3136-980X>

³LNPodrezova@bochvar.ru

⁴barkovalinaa@gmail.com

⁵linnik-kostia@yandex.ru

Abstract

The results of studies are presented to determine the possibility of removing the aluminum matrix of dispersion fuel rods by alkaline dissolution, followed by the transfer of insoluble compounds of nuclear materials and fission products for processing according to the scheme currently adopted at FSUE "PO "Mayak". The distribution of uranium, aluminum, and silicon along the technological streams formed at the stage of alkaline dissolution is estimated, and the advantages and disadvantages of the proposed operation are discussed.

Keywords:

dispersion fuel, uranium disilicide, aluminum matrix, alkaline dissolution, research reactor

Acknowledgments:

The research work was carried out within the framework of the Unified Sectoral Thematic Plan of the State Corporation Rosatom (EOTP-TCPM 404).

Funding:

Unified Sectoral Thematic Plan of the State Corporation Rosatom (EOTP-TCPM 404).

For citation:

Koptyaeva A. G., Artobolevskii S. V., Podrezova L. N., Barkova A. V., Linnik K. I. Alkaline dissolution of fuel rods of research reactors with a dispersion fuel composition // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 22–28. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.003.

Введение

Дисперсионное ядерное топливо, обладающее повышенной теплопроводностью и радиационной стойкостью, рассматривается в качестве перспективного варианта топливной композиции атомных станций малой мощности (АСММ), а также находит широкое применение в активных зонах реакторов различных типов: транспортных, материаловедческих и исследовательских [1]. В частности, такой вид топлива используется в исследовательских реакторах типа ИРТ-М — гетерогенных водо-водяных реакторах на тепловых нейтронах бассейного типа со стационарным потоком нейтронов.

Тепловыделяющие сборки (ТВС) ИРТ-2М, ИРТ-3М, ИРТ-4М, разработанные для эксплуатации в исследовательских реакторах типа ИРТ [2], состоят из коаксиальных трубчатых твэлов квадратного сечения с закругленными углами. Поперечное сечение четырехтрубной ТВС ИРТ-2М, восьмитрубных ТВС ИРТ-3М и ИРТ-4М показано на рис. 1 [3]. Твэлы реакторов такого типа имеют трехслойное строение и состоят из оболочки и сердечника, представляющего собой крупку топливной композиции (оксиды или силициды урана), диспергированной в алюминиевой матрице. Оболочки твэлов выполняются из алюминиевого сплава САВ-1, относящегося к группе авиалей (системы Al – Mg – Si с содержанием кремния до 1,2 мас. %). Стандартный состав данного сплава приведен в табл. 1 [4].

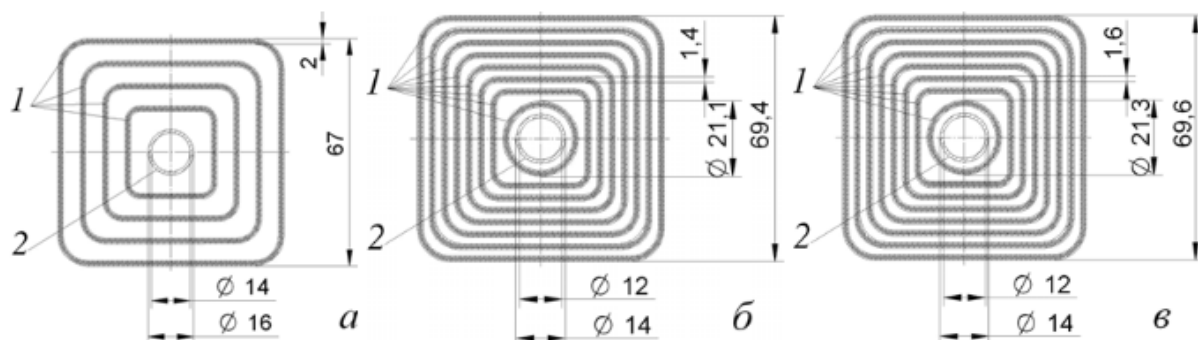


Рис. 1. Поперечное сечение конструктивных элементов ТВС исследовательских реакторов типа ИРТ:
а — трехтрубной ТВС ИРТ-2М; б — восьмитрубной ТВС ИРТ-3М;
в — ИРТ-4М; 1 — оболочка твэла; 2 — труба-вытеснитель [3]

Состав сплава САВ-1

Таблица 1

Элемент	Al	Si	Mg	Zn	Fe	Ni
Мас. доля, %	Основа	0,87	0,6	< 0,05	0,2	< 0,05

В настоящее время на заводе РТ-1 ФГУП «ПО «Маяк» реализован процесс растворения дисперсионного ОЯТ в алюминиевой матрице с применением азотной кислоты, основным недостатком которого можно считать образование большого объема потоков из-за высокой плотности и вязкости алюминийсодержащих растворов. Кроме того, в литературе отмечается достаточно низкая эффективность азотнокислого растворения Al-содержащих компонентов твэлов, в связи с чем рекомендуется катализировать процесс, вводя в систему Hg^{2+} -ионы [5]. Обращение с такими потоками, образующимися после стадии растворения твэлов, существенно усложняет стандартную гидрометаллургическую схему переработки ОЯТ.

В качестве альтернативного варианта предлагается процесс щелочного растворения, при котором достигается практически полное удаление дисперсионной матрицы (алюминия или его сплавов). Предполагается, что потери ядерных материалов (ЯМ) при использовании данного подхода будут минимальными по причине низкой растворимости оксидов U, Pu и Np [6–9]; тем не менее имеющиеся данные являются противоречивыми и требуют уточнения. ЯМ и продукты деления (ПД) после

фильтрации предлагается растворять в азотной кислоте и перерабатывать по схеме PUREX-процесса. Гидроксид натрия, применяемый в процессе щелочного растворения, возможно регенерировать с использованием различных методов, в том числе осадительных и ионообменных. Применение нитратов щелочных металлов позволяет минимизировать выделение водорода на данной операции, что повышает пожаровзрывобезопасность предлагаемого метода [10].

Целью данной работы стало исследование процесса щелочного растворения фрагментов твэлов типа ИРТ-М с дисперсионной топливной композицией.

Результаты исследований

Были проведены две серии экспериментов по изучению процесса щелочного растворения материалов тепловыделяющих элементов реакторов типа ИРТ. В первой серии были использованы модельные образцы фрагментов твэлов — спрессованные таблетки, содержащие 30 масс. % U_3Si_2 , диспергированного в матрице алюминиевой пудры ПА-4; во второй — стандартные необлученные твэлы, полученные от ПАО «НЗХК». Фотографии образцов приведены на рис. 2.

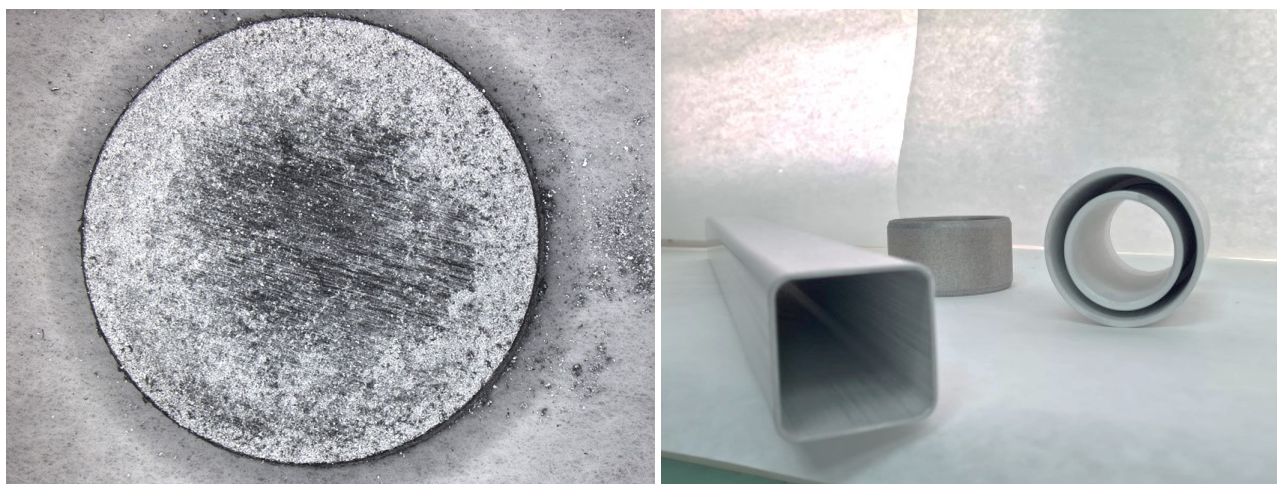
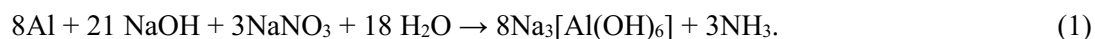


Рис. 2. Слева — спрессованная таблетка состава $U_3Si_2 - Al$, применяемая в качестве имитатора состава твэлов реакторов ИРТ. Справа — твэлы, полученные от ПАО «НЗХК»

Для проведения экспериментов исходные образцы помещали в термостойкую коническую колбу, добавляли $NaOH$ и $NaNO_3$, нагревали при температуре $\sim 100^\circ C$ при постоянном перемешивании с обратным холодильником в течение 1,5 ч. При использовании нитрата натрия реакция растворения алюминия в щелочной среде протекает по уравнению, приведенному ниже [10], в результате чего образуется аммиак, обладающий меньшей по сравнению с водородом взрывоопасностью (допустимая концентрация в воздухе составляет до 33,6 % об. [11]):



В ходе протекания данной реакции (1) наблюдали вспенивание раствора и выделение газа, который отводился в прямой холодильник, растворялся в парах воды и поступал в колбу-приемник, заполненную раствором сульфата меди (II). Образование аммиака в системе фиксировали по качественной реакции образования гидроксида меди (II) при недостатке NH_3 , а затем — темно-синего комплекса сульфата тетрааминмеди (II) ($[Cu(NH_3)_4]SO_4$) — при его избытке [12].

Исследование осадков, полученных в ходе экспериментов, проводилось с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Colibri и сканирующего электронного микроскопа Coхem CX-200 Plus, оснащенного модулем энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС-спектроскопии) с возможностью высокоточного картирования.

Полученные в результате экспериментов растворы после предварительного разбавления анализировались на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) EXPEC 6500, оборудованном системой автоподачи проб. Для генерации плазмы использовался аргон чистотой 99,9995 %. Для определения концентраций элементов использовались спектральные линии, приведенные в табл. 2. В табл. 2 также приведены коэффициенты детерминации для указанных элементов, полученные при построении калибровочных графиков. Для калибровки использовались стандартные многоэлементные растворы (МЭС-1 СОП-15616-2014, МЭС-2 СОП-15616-2014), а также стандартный раствор, содержащий уран, с массовой концентрацией 10 г/л.

Данные о составе жидкой фазы наиболее репрезентативного эксперимента и параметрах ω приведены в табл. 3.

Таблица 2

Линии, использованные для спектрального анализа некоторых элементов

Элемент	Длина волны, нм	R^{2*}
Уран	409,014	1,00000
Алюминий	396,152	0,99997
Кремний	212,412	0,99960

* Коэффициент детерминации, показывающий долю отклонения массива значений экспериментальных данных от предполагаемой линейной зависимости $I_{\lambda} \sim f(C)$.

Таблица 3

Состав жидкой фазы после растворения образца в смеси NaOH + NaNO₃ и доли элементов, перешедшие в раствор

$c(\text{Al})$, г/л	$c(\text{U})$, г/л	$c(\text{Si})$, г/л	$\omega^*(\text{Al})$, %	$\omega^*(\text{U})$, %	$\omega^*(\text{Si})$, %
25,89	0,03	0,09	99,99	0,20	7,66

* Массовые доли элементов в водной фазе, $\omega = 100 \cdot (m_{i, \text{р-р}}/m_{i, \text{общ}})$, где $m_{i, \text{р-р}}$ — масса i -го элемента в растворе, $m_{i, \text{общ}}$ — общая масса i -го элемента в образце.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при реализации эффективного режима проведения процесса ($t = 100$ °С за 1,5 ч) топливная композиция в основном остается в твердом состоянии, в то время как алюминиевая оболочка и матрица растворяются практически полностью.

Все имеющиеся отражения на порошковой дифрактограмме осадка, полученного после проведения данной операции, соответствуют таковым для исходного материала — порошка топливной композиции производства ПАО «НЗХК» (рис. 3). Анализ состояния поверхности осадка и его состава методом ЭДС-спектроскопии показал наличие только двух элементов — U и Si (рис. 4).

Таким образом, можно отметить, что при соблюдении указанных условий на операции щелочного растворения дисперсионных топливных композиций в алюминийсодержащих матрицах образуется прозрачный раствор, содержание Al в котором практически полностью соответствует его исходному количеству в образце; осадок представляет собой преимущественно фазу U₃Si₂, который предлагается направлять на переработку согласно технологическому регламенту, принятому на заводе РТ-1.

Оценивая возможность применения операции щелочного растворения в технологической схеме переработки дисперсионного ОЯТ, необходимо учитывать тот факт, что образующиеся в ходе данного процесса алюминийсодержащие растворы представляют собой радиоактивные отходы (РАО), подлежащие остекловыванию. Учитывая типичный состав алюмофосфатного стекла, использующегося при иммобилизации РАО (24 % Al₂O₃, 24 % Na₂O, 52 % P₂O₅), для утилизации алюминия потребуется 7,34 м³/т ОЯТ алюмофосфатного стекла (РАО 3-го класса). Более серьезную проблему представляет утилизация натрия, масса которого составляет 9,6 т/т ОЯТ. Направление такого количества натрия на остекловывание приведет к образованию более 20 м³/т ОЯТ алюмофосфатного

стекла (РАО 3-го класса). С целью сокращения объемов образующихся РАО целесообразно в дальнейшем рассмотреть варианты регенерации щелочных растворов в схеме переработки уран-силицидного ОЯТ с оболочками из алюминиевого сплава.

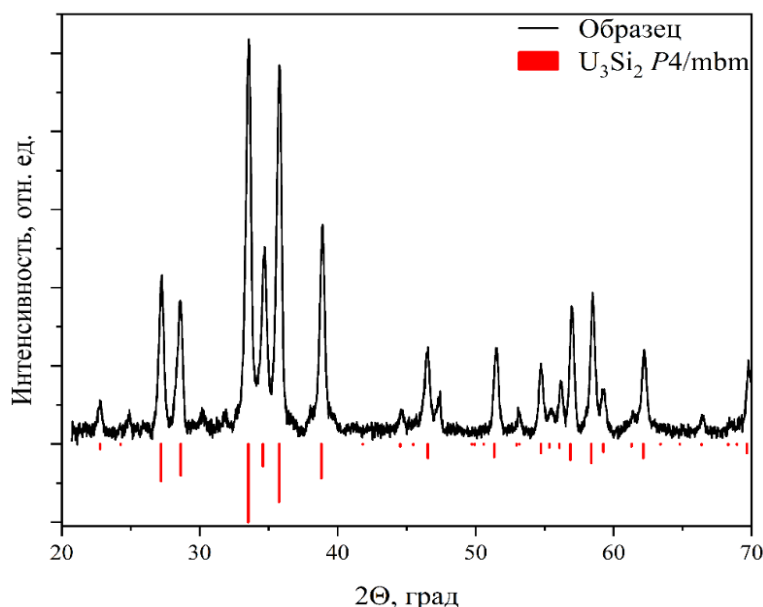


Рис. 3. Дифрактограмма осадка, полученного при растворении образца второй серии экспериментов в NaOH + NaNO₃. Линии соответствуют карточке U₃Si₂ 01-075-1941 [6]

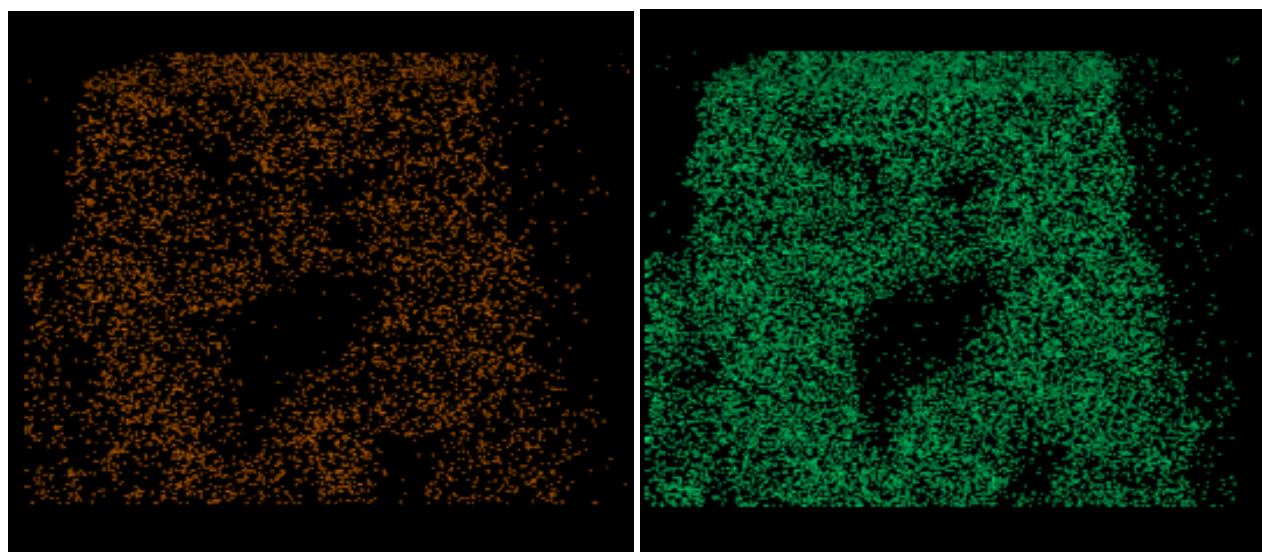


Рис. 4. Картированные ЭДС-спектры осадка, полученного после щелочного растворения

Выводы

Показана принципиальная возможность применения операции щелочного растворения для эффективного удаления алюминийсодержащих матриц дисперсионного ОЯТ на примере твэлов реакторов типа ИРТ-М производства ПАО «НЗХК». Рекомендовано проводить процесс при температуре ~ 100 °С в течение 1,5 ч. При соблюдении указанных условий подтверждаются данные о низкой растворимости U₃Si₂ в растворах NaOH и о возможности минимизации выделения

водорода в ходе проведения процесса. Дана оценка распределения целевых элементов по потокам — доли U, Si и Al, перешедшие в раствор, составляют 0,2, 7,66 и 99,99 масс. % соответственно. Приведены рекомендации относительно дальнейшего обращения с образующимися потоками.

Список источников

1. Алексеев С. В., Зайцев В. А., Толстоухов С. С. Дисперсионное ядерное топливо. М.: Техносфера, 2015. 248 с.
2. Рязанцев Е. П. К 50-летию ИРТ (история создания и развития) // Атомная энергия. 2008. Т. 104. С. 359–368.
3. Определение скорости воды в зазорах ТВС ИРТ-3М, -4М / В. А. Насонов, Е. П. Рязанцев, А. В. Талиев, А. Ф. Яшин // Атомная энергия. 2011. Т. 110. С. 317–321.
4. Волков В. Г. Обращение с отработавшим ядерным топливом исследовательских реакторов РНЦ «Курчатовский институт» // Атомная энергия. 2009. Т. 106. С. 99–105.
5. Rice R. W., Sarode D. V. Mercury-Catalyzed Dissolution of Aluminum in Nitric Acid // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001. № 40. P. 1872–1878.
6. Allar B. Solubilities of actinides in neutral or basic solutions // Proceedings of the Actinides-1981 Conference. California, USA, 10–15 September 1981. P. 553.
7. Deleard C.H. Solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Alkaline Hanford High-Level Waste Solution // Radiochimica Acta. 1987. Vol. 41. P. 11–21.
8. Тананаев И. Г. О формах существования нептуния(V) в растворах тетраалкиламмония // Радиохимия. 1994. Т. 36. С. 15–18.
9. Neck V., Kim J. I., Kanellakopulos B. Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V) // Radiochimica Acta. 1992. Vol. 56. P. 25–30.
10. Васильков И. В., Шадрин А. Ю. Совершенствование технологии извлечения гранул из сплава U-9%Mo из дисперсионных композиций на основе алюминия и алюминиевых сплавов // Атомная энергия. 2019. Т. 127. С. 76–81.
11. Перелыгин И. А., Кочетов Н. М. Пожаро- и взрывоопасность аммиачных объектов // Безопасность труда в промышленности. 2012. № 11. С. 67–72.
12. Schweizer E. Das Kupferoxyd-Ammoniak, ein Auflösungsmittel für die Pflanzenfaser // Journal für praktische Chemie. 1857. Bd. 72. S. 109–111.

References

1. Alekseev S. V., Zajcev V. A., Tolstouhov S. S. Dispersionnoe yadernoe toplivo [Dispersion nuclear fuel]. Moscow, Tekhnosfera, 2015, 248 p (In Russ.).
2. Ryazancev E. P. K 50-letiyu IRT (istoriya sozdaniya i razvitiya) [To the 50th anniversary of IRT reactors (history of creation and development)]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2008, Vol. 104, pp. 359–368 (In Russ.).
3. Nasonov V. A., Ryazancev E. P., Taliev A. V., Yashin A. F. Opredelenie skorosti vody v zazorah TVS IRT-3M, -4M [Determination of water velocity in gaps of fuel assemblies IRT-3M, -4M]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2011, Vol. 110, pp. 317–321 (In Russ.).
4. Volkov V. G. Obrashchenie s otrabotavshim yadernym toplivom issledovatel'skih reaktorov RNC «Kurchatovskij institut» [Handling of spent nuclear fuel from research reactors of the Russian Scientific Center “Kurchatov Institute”]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2009, Vol. 106, pp. 99–105 (In Russ.).
5. Rice R. W., Sarode D. V. Mercury-Catalyzed Dissolution of Aluminum in Nitric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, No. 40, pp. 1872–1878.
6. Allar B. Solubilities of actinides in neutral or basic solutions. *Proceedings of the Actinides-1981 Conference*, California, USA, 10–15 September 1981, pp. 553.
7. Deleard C. H. Solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Alkaline Hanford High-Level Waste Solution. *Radiochimica Acta*, 1987, Vol. 41, pp. 11–21.
8. Tananaev I. G. O formah sushchestvovaniya neptuniya(V) v rastvorah tetraalkilammoniya [On the forms of existence of neptunium(V) in tetraalkylammonium solutions]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 1994, Vol. 36, pp. 15–18 (In Russ.).
9. Neck V., Kim J. I., Kanellakopulos B. Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V). *Radiochimica Acta*, 1992, Vol. 56, pp. 25–30.
10. Vasil'kov I. V., Shadrin A. Yu. Sovershenstvovanie tekhnologii izvlecheniya granul iz splava U-9%Mo iz dispersionnykh kompozitsiy na osnove alyuminiya i alyuminiyevykh splavov [Improving the technology of extracting granules from the alloy U-9%Mo from dispersion compositions based on aluminum and aluminum alloys]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2019, Vol. 127, pp. 76–81 (In Russ.).

11. Perelygin I. A., Kochetov N. M. Pozharo- i vzryvoopasnost' ammiachnyh ob"ektov [Fire and explosion hazard of ammonia facilities]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Occupational safety in industry], 2012, No. 11, pp. 67–72 (In Russ.).
12. Schweizer E. Das Kupferoxyd-Ammoniak, ein Auflösungsmittel für die Pflanzenfaser. *Journal für praktische Chemie*, 1857, Bd. 72, pp. 109–111.

Информация об авторах

А. Г. Коптяева — аспирант, инженер-технолог;

С. В. Артоболевский — аспирант, младший научный сотрудник;

Л. Н. Подрезова — кандидат технических наук, начальник отдела;

А. В. Баркова — студент специалитета, стажер;

К. И. Линник — студент специалитета.

Information about the authors

A. G. Koptyaeva — Graduate Student, Process Engineer;

S. V. Artobolevskii — Graduate Student, Junior Researcher;

L. N. Podrezova — PhD (Technology), Head of Department;

A. V. Barkova — Specialist degree Student, Intern;

K. I. Linnik — Specialist degree Student.

Статья поступила в редакцию 22.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 22.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 544.6.018.47-036.5
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004

ИОННЫЕ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛА: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ В КОНВЕРСИИ CO₂

Анна Андреевна Головачева¹, Ольга Викторовна Казарина², Анастасия Ивановна Головкина³, Захар Алексеевич Маркин⁴

^{1–4}Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^{1, 2}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

²olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

³golovkina.anastasiya.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0269-9394>

⁴zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

Аннотация

Представлена двухэтапная методика синтеза ионных микропористых сверхсшитых полимеров (ИССП) с функциональными группами и противоионами. ИССП получены путем полимеризации дивинилбензола, 4-винилбензилхлорида и мономеров на основе солей имидазолия с последующим гиперсшиванием по методу Фриделя – Крафтса. Полученные полимеры характеризуются высокой удельной поверхностью, развитой системой микропор и плотностью ионных центров.

Ключевые слова:

диоксид углерода, ионные полимеры, сверхсшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ

Финансирование:

исследование выполнено при поддержке РФФ № 24-79-10144.

Для цитирования:

Головачева А. А., Казарина О. В., Головкина А. И., Маркин З. А. Ионные пористые полимеры на основе винилимидазола: синтез, характеристика и применение в конверсии CO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004.

Original article

IONIC POROUS POLYMERS BASED ON VINYLIMIDAZOLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN CO₂ CONVERSION

Anna A. Golovacheva¹, Olga V. Kazarina², Anastasia I. Golovkina³, Zakhar A. Markin⁴

^{1–4}National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

^{1, 2}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

²olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

³golovkina.anastasiya.2003@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-0269-9394>

⁴zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

Abstract

A two-step synthesis method of ionic microporous hypercrosslinked polymers (IHCPs) with functional groups and counterions is presented. IHCPs were obtained through the polymerization of divinylbenzene, 4-vinylbenzyl chloride, and imidazolium salt-based monomers, followed by hypercrosslinking via the Friedel-Crafts method. The resulting polymers are characterized by high specific surface area, a developed microporous system, and high density of ionic centers.

Keywords:

carbon dioxide, ionic polymers, hypercrosslinked polymers, cyclic carbonates, heterogeneous catalysis

Funding:

this research was supported by the Russian Science Foundation, grant № 24-79-10144.

For citation:

Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Golovkina A. I., Markin Z. A. Ionic porous polymers based on vinylimidazole: synthesis, characterization and application in CO₂ conversion // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025 Vol. 16, No. 4 P. 29–32. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.004.

Введение

Пористые материалы привлекают значительное внимание благодаря своей уникальной архитектуре, высокой удельной поверхности и значительному объему пор, что открывает широкие возможности их применения — от газоразделения и хранения до каталитических процессов, очистки сточных вод, а также преобразования и аккумуляции энергии. Ионные сверхсшитые полимеры (ИССП) [1] представляют собой обширный класс микропористых органических материалов, сочетающих высокоразвитую поверхность с ионной функциональностью, что придает им особые физико-химические свойства. В настоящее время существует большое разнообразие подходов синтеза ионных полимеров, среди которых можно выделить три основных: (1) прямая сополимеризация ионных и нейтральных мономеров; (2) генерация ионных фрагментов *in situ* в процессе гиперсшивки; а также (3) постсинтетическая модификация, предусматривающая введение ионных групп в уже сформированную полимерную матрицу.

Целью исследования является синтез ионных микропористых сверхсшитых полимеров с различными функциональными группами (-OH, -NH₂, -COOH и др.) и противоионами (-Cl, -Br, -I) двухстадийным методом. Также ионные полимеры должны обладать высокой удельной поверхностью и значительной концентрацией ионных центров для осуществления одностадийной конверсии CO₂ в циклические карбонаты.

Результаты исследований

На первом этапе путем реакции кватернизации [2] были получены ионные мономеры — ионные соединения — на основе 1-винилимидазола с различными функциональными группами и противоионами (рис. 1). Полученные ионные мономеры были характеризованы с помощью различных физико-химических методов: ИК-спектроскопия, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ТГА-ДТА, MALDI, элементный анализ, хемосорбция CO₂.

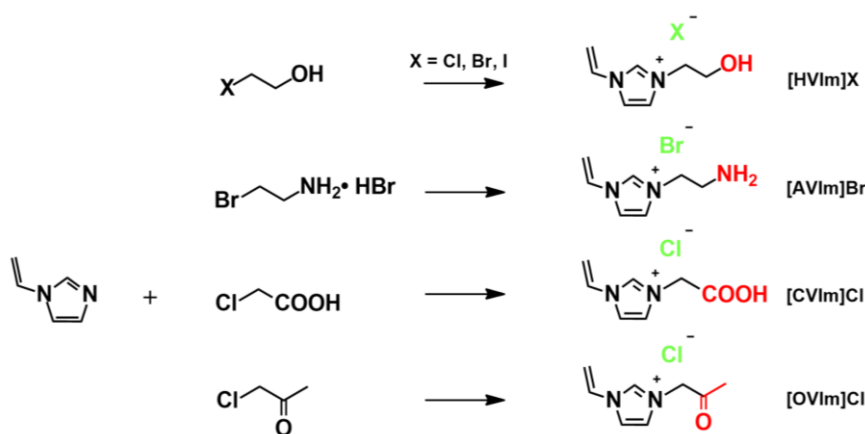


Рис. 1. Схема синтеза ионных жидкостей

На следующем этапе синтезировали два типа полимерных катализаторов на основе ионных жидкостей, полученных на первой стадии: полимеризованные ионные жидкости (ПИЖ) и ионные сверхсшитые полимеры (ИССП).

Полимеризованные ионные жидкости, синтезированные на основе ионных жидкостей и дивинилбензола (рис. 2), обладают рядом важных характеристик. К преимуществам ПИЖ относится высокое содержание ионных центров (более 60 %), что обеспечивает высокую каталитическую активность в реакции конверсии CO₂. Также ПИЖ демонстрируют термическую стабильность до 350 °С. Однако существуют и определенные ограничения: относительно небольшая удельная поверхность (около 40 м²/г) и недостаточная пористость. Эти характеристики негативно влияют на процессы массопереноса и концентрацию молекул CO₂ вокруг каталитических центров во время

протекания каталитической реакции, что может ограничивать эффективность процесса. Тем не менее ПИЖ сохраняют свою перспективность как катализаторы для различных химических процессов, особенно в условиях, где критическое значение имеют термическая стабильность и количество активных центров.

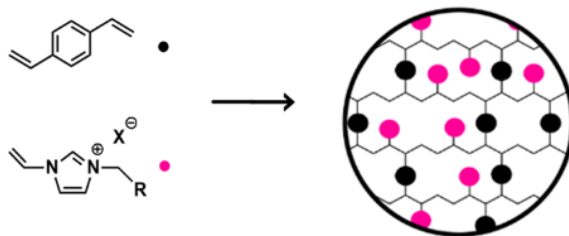


Рис. 2. Схема синтеза полимеризованных ионных жидкостей

Синтез ионных сверхсшитых полимеров (ИССП) осуществляли в два последовательных этапа. На первом этапе проводили радикальную полимеризацию мономеров — дивинилбензола (ДВБ), 4-винилбензилхлорида (ВБХ) и имидазольных ионных жидкостей (ИЖ) (рис. 3). В ходе этого процесса происходило эффективное внедрение ИЖ в формирующуюся полимерную структуру, что обеспечивало равномерное распределение ионных групп по всему объему материала. Второй этап синтеза был направлен на дополнительное сшивание полимерного каркаса. Он включал проведение реакции Фриделя – Крафтса [3] между бензольными кольцами и хлорметильными группами ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) от ВБХ, которые выступали в роли внутренних электрофилов [4]. Данная модификация структуры способствовала образованию дополнительных ковалентных связей, что значительно повышало механическую прочность и термическую стабильность полученного материала. Такой подход позволил минимизировать взаимное влияние процессов внедрения ионных мономеров и гиперсшивания. Оптимизация параметров синтеза (соотношения мономеров, концентрации инициатора, типа растворителя, температуры и продолжительности полимеризации) обеспечила формирование материалов с высокой удельной поверхностью, развитой системой микропор и значительной плотностью ионных центров. ИССП обладают сшитой полимерной структурой, высокой удельной площадью поверхности (до $750 \text{ м}^2/\text{г}$) и обильной пористостью. Адсорбционная емкость полученных катализаторов достигает $0,83 \text{ моль/г CO}_2$.

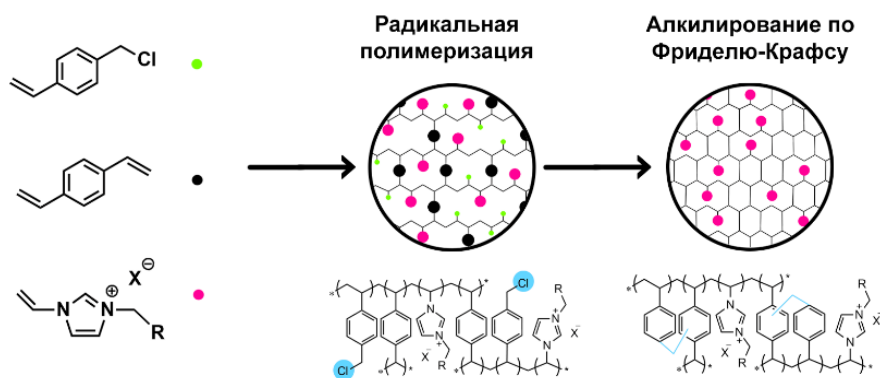


Рис. 3. Схема двухэтапного синтез ИССП

Проведено тестирование полученных ИССП и ПИЖ в качестве катализаторов в реакции синтеза циклических карбонатов на основе CO_2 и эпихлоргидрина (рис. 4). Полученные полимерные материалы, содержащие функциональные группы ($-\text{OH}$), проявили высокую активность в процессах селективной конверсии CO_2 .

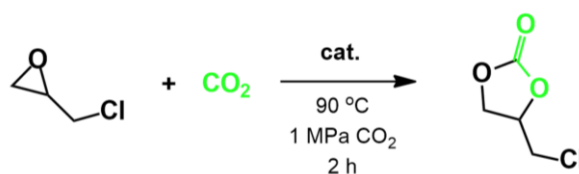


Рис. 4. Типовая реакция синтеза циклических карбонатов на основе реакции циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину

Исследовано влияние различных факторов — состава ионного фрагмента, концентрации ионных центров, пористости полученных ПИЖ и ИССП на выход и селективность получения целевого продукта. Оптимизация условий реакции (температура — 90–110 °С, давление CO₂ — 1–2 атм) обеспечила достижение высокого выхода продукта (> 90 %) за 3 ч, что демонстрирует высокую эффективность разработанных каталитических систем.

Выводы

Разработаны новые каталитические системы на основе ионных жидкостей: ПИЖ (с ионным компонентом > 60 % и удельной поверхностью менее 40 м²/г) и ИССП (с ионным компонентом менее 45 % и удельной поверхностью до 750 м²/г). Также установлена корреляция между составом катализаторов и эффективностью конверсии CO₂. При оптимальных условиях (90–110 °С, давление CO₂ — 1–2 атм) достигнута высокая селективность процесса с выходом целевого продукта > 90 % за 3 ч.

Список источников

1. Xie Y. et al. Hypercrosslinked mesoporous poly (ionic liquid) s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // Journal of Materials Chemistry A. 2018. Т. 6. №. 15. С. 6660–6666.
2. Golovacheva A. A. et al. Optimization of CO₂ Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2025.
3. Liu J. et al. POSS-based microporous polymers: Efficient Friedel-Crafts synthesis, CO₂ capture and separation properties // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Т. 250. С. 203–209.
4. Jia D. et al. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 390. С. 124652.

References

1. Xie Y. et al. Hypercrosslinked mesoporous poly (ionic liquid) s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonates // Journal of Materials Chemistry A. 2018. Т. 6. №. 15. С. 6660–6666.
2. Golovacheva A. A. et al. Optimization of CO₂ Cycloaddition to Epoxides Using Vinylimidazole-Based Ionic Compounds: Influence of Reaction Parameters on Catalytic Performance // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2025.
3. Liu J. et al. POSS-based microporous polymers: Efficient Friedel-Crafts synthesis, CO₂ capture and separation properties // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Т. 250. С. 203–209.
4. Jia D. et al. Efficient CO₂ enrichment and fixation by engineering micropores of multifunctional hypercrosslinked ionic polymers // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 390. С. 124652.

Информация об авторах

А. А. Головачева — младший научный сотрудник;
О. В. Казарина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
А. И. Головкина — магистр;
З. А. Маркин — магистр, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Golovacheva — Research Assistant;
O. V. Kazarina — PhD (Chemistry), Researcher;
A. I. Golovkina — Bachelor;
Z. A. Markin — Master, Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 17.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 17.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 669.054.8:622.785
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005

ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КЛИНКЕРА ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Павел Иванович Грудинский

*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Россия
GruPaul@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7358-150X>*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования выщелачивания железа, меди и цинка из клинкера вельцевания, образующегося при переработке пылей электросталеплавильного производства. Эксперименты проведены с использованием различных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) и окислителей (H_2O_2 , MnO_2 , Fe^{3+} , O_2 , воздух). Наиболее эффективным окислителем при сернокислотном выщелачивании оказалась перекись водорода, обеспечившая самую высокую степень извлечения всех трех целевых металлов: 97,0 % Fe, 87,0 % Cu и 86,9 % Zn. Выявлены особенности взаимодействия меди и железа с примененными реагентами.

Ключевые слова:

выщелачивание, клинкеры вельцевания, пыль электросталеплавильного производства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00507.

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507/>.

Для цитирования:

Грудинский П. И. Особенности выщелачивания клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 33–38. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005.

Original article

LEACHING CHARACTERISTICS OF WAEZ SLAG DERIVED FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST

Pavel I. Grudinsky

*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
GruPaul@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7358-150X>*

Abstract

The study presents the results of leaching iron, copper, and zinc from Waelz clinker formed during the processing of electric arc furnace dust. Experiments were conducted using various acids (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) and oxidizing agents (H_2O_2 , MnO_2 , Fe^{3+} , O_2 , air). Hydrogen peroxide proved to be the most effective oxidizing agent in sulfuric acid leaching, providing the highest recovery degrees for all three target metals: 97.0 % Fe, 87.0 % Cu, and 86.9 % Zn. Specific features of copper and iron interactions with the applied reagents were identified.

Keywords:

leaching, Waelz slag, electric arc furnace dust

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of Russian Science Foundation, Project No. 24-23-00507.

Funding:

the study was funded by Russian Science Foundation, Project No. 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507/>.

For citation:

Grudinsky P. I. Leaching characteristics of Waelz slag derived from electric arc furnace dust // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 33–38. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005.

Введение

Клинкер вельцевания — побочный продукт, образующийся в ходе извлечения цинка из пылей электросталеплавильного производства во вращающихся трубчатых печах [1]. Он имеет многокомпонентный химический и фазовый состав, что осложняет его рециклинг. Ранее были изучены

различные пирометаллургические [2, 3] и обогатительные [4, 5] способы переработки клинкера вельцевания с целью извлечения ценных компонентов. Эти исследования свидетельствуют, что переработка клинкера затруднена из-за образования труднообрабатываемых промежуточных продуктов и низкой селективности извлечения ценных компонентов. При этом следует отметить, что недостаточно внимания уделено гидрометаллургическим способам на основе выщелачивания, селективность извлечения ценных элементов которых выше [6].

Целью данной работы являлось опробование и выявление особенностей выщелачивания железа, цинка и меди из клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства.

Результаты исследований

Химический состав клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства, используемого в настоящем исследовании, указан в табл. Основными минералами клинкера являются металлическое железо, магнетит, гетит, мелилит, монтичеллит, форстерит.

Таблица

Химический состав клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства

Fe	Zn	Cu	Pb	Ca	Mg	Al	Si	Mn	Na	K	Cr	As	Sb	Ni	Ti	V	C	P	S
28,2	0,83	0,81	0,27	9,92	3,86	1,75	5,61	2,25	0,49	0,27	0,32	0,22	0,04	0,05	0,14	0,01	19,1	0,17	1,84

Наши предыдущие исследования [7] показали, что клинкер вельцевания имеет сложный состав и такие ценные компоненты, как цинк и медь, распределены по различным фазам, причем значительная доля цинка находится в форме труднорастворимых феррита и сульфида, а большая часть меди — в металлической форме внутри частиц металлического железа. Это делает нецелесообразным рассмотрение в качестве растворителей щелочей и солей ввиду затрудненности селективного выделения этих элементов в отдельные продукты. В связи с этим, в качестве растворителей были рассмотрены сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), использование которых может обеспечить переход основной части этих элементов в раствор.

Экспериментальное выщелачивание было выполнено на магнитной мешалке с подогревом в стеклянных конических колбах объемом 50 мл. В колбу насыпали образец размолотого до -200 мкм клинкера массой 4 г, приливали 20 мл соответствующей кислоты требуемой концентрации. При необходимости добавляли другие реагенты в требуемых количествах и концентрациях. Пульпу в ходе опыта перемешивали магнитными якорями размером 27,5×7 мм, температуру контролировали опущенной в пульпу термопарой. После выдержки при определенной температуре пульпу фильтровали с помощью вакуумной фильтрации. Полученный раствор доводили в мерной колбе до 250 мл подкисленной дистиллированной водой и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Varian Vista Pro (Австралия).

На рис. 1 представлено сравнение влияния вида кислоты на степени извлечения железа, меди и цинка из клинкера.

Как следует из приведенных данных, при использовании серной кислоты степень извлечения железа составила 94,47 %, цинка — 82,35 %, в то время как медь практически полностью сохранилась в клинкере. Соляная кислота обеспечила сходные результаты: степень извлечения железа составила 90,94 %, цинка — 78,68 %, а меди — лишь 0,21 %. Наиболее выраженное отличие наблюдается при применении азотной кислоты: степень извлечения меди достигла 92,12 %, тогда как степень извлечения железа снижается до 80,16 %, а цинка — до 81,75 %. Таким образом, серная и соляная кислоты обеспечивают высокое извлечение железа и цинка, но не растворяют медь, тогда как азотная кислота, которая является сильным окислителем, способствует извлечению меди. Однако за счет более энергоемкого производственного процесса азотная кислота является более дорогой [8], чем серная и соляная кислоты, а ее негативное влияние на окружающую среду при промышленном

использовании больше за счет выбросов оксидов азота [9]. Сложности с растворением железа в азотной кислоте как в металлической, так и в оксидной форме экспериментально подтверждаются в работах [10, 11]. При выщелачивании железа и цинка серной кислотой были получены более высокие степени извлечения, чем при выщелачивании соляной кислотой, поэтому для дальнейших исследований использовали только серную кислоту.

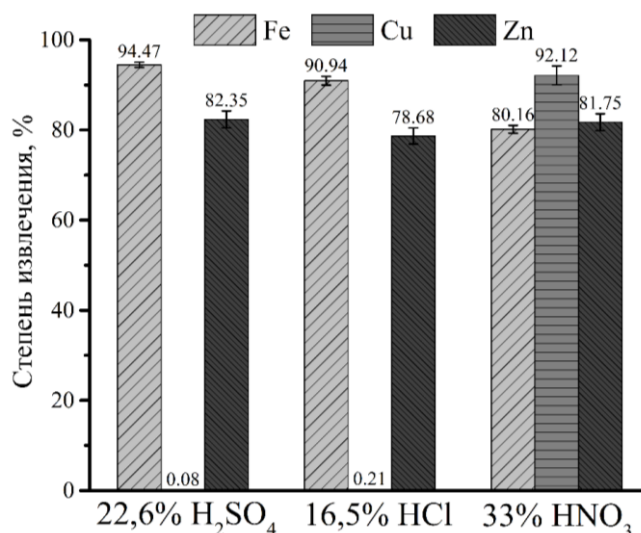


Рис. 1. Влияние вида кислоты на степень извлечения железа, цинка и меди в раствор при Т:Ж = 1:5, температуре 60 °С и продолжительности выщелачивания 180 мин, а также концентрациях 22,6 % H₂SO₄, 16,5 % HCl, 33 % HNO₃

Для перевода в раствор меди при сернокислотном выщелачивании было рассмотрено использование окислителей: продувка воздухом и кислородом, а также добавление перекиси водорода, диоксида марганца, а также ионов трехвалентного железа. В процессе перехода меди в раствор при использовании этих окислителей важную роль играют следующие химические реакции:



На рис. 2 представлены зависимости изменения энергии Гиббса реакций (1–6) от температуры.

Как видно из графика, протекание всех реакций термодинамически возможно. Реакция (4), в которой используется кислород, характеризуется наиболее отрицательным значением изменения энергии Гиббса среди рассмотренных вариантов, что указывает на ее термодинамическое преимущество и высокую вероятность протекания. В порядке убывания термодинамической предпочтительности остальные окислители располагаются следующим образом: перекись водорода, ионы трехвалентного железа и диоксид марганца.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные о влиянии различных окислителей на степень извлечения железа, меди и цинка в раствор.

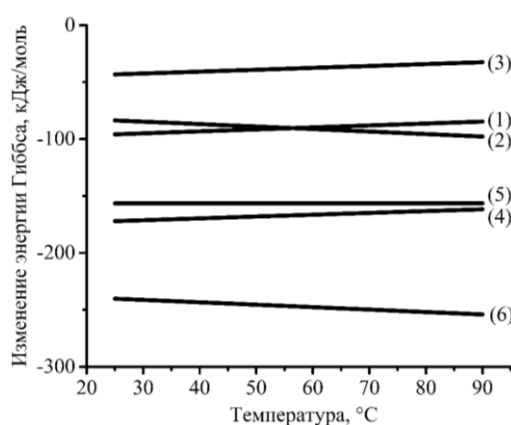


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (1–6)

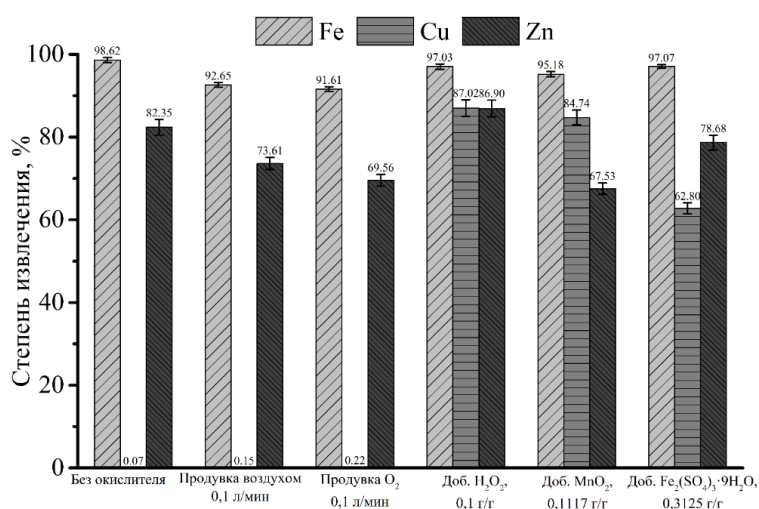


Рис. 3. Влияние вида окислителя на степень извлечения железа, цинка и меди в раствор при Т:Ж = 1:5, температуре 60 °С и продолжительности выщелачивания 180 мин, включая продувку воздухом и кислородом, добавление H₂O₂, MnO₂, Fe³⁺

Как следует из приведенной зависимости, продувка воздухом и кислородом приводит к снижению степени извлечения железа и цинка, тогда как степень извлечения меди остается близким к нулю. Вероятно, отсутствие выщелачивания меди из клинкера обусловлено медленным разложением крупных частиц металлического железа, присутствующих в клинкере, как в реакции с серной кислотой, так и в соответствии с реакцией (6). Это приводит к сохранению меди в осадке за счет протекания реакции (5), изменение энергии Гиббса которой более отрицательно по сравнению с реакцией (4). Поэтому использование продувки воздухом или кислородом оказалось неэффективным.

Наиболее выраженное влияние на растворение меди оказывает добавление перекиси водорода, при котором степень извлечения меди достигает 87 % при сохранении высоких значений извлечения железа и цинка. Добавление диоксида марганца также способствует активному извлечению меди, однако степень извлечения цинка при этом снижается. При использовании ионов трехвалентного железа в виде трехвалентного сульфата окиси железа степень извлечения меди оказалось ниже, чем при использовании H₂O₂ и MnO₂, тогда как степень извлечения железа и цинка осталась примерно на том же уровне. Таким образом, наилучшие результаты по извлечению всех трех металлов достигаются при использовании перекиси водорода со степенями извлечения железа, меди и цинка 97,0, 87,0 и 86,9 % соответственно.

Выводы

Исследовано выщелачивание железа, меди и цинка из клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства с использованием различных кислот и окислителей. На основании лабораторных экспериментов установлено, что использование воздуха и кислорода для перевода в раствор меди неэффективно. Лучшим окислителем при сернокислотном выщелачивании является перекись водорода. В наилучших условиях выщелачивания при использовании 22,6 % H_2SO_4 и 9,6 % H_2O_2 , температуре 60 °С после 180 мин выщелачивания степени извлечения железа, меди и цинка составили 97,0, 87,0 и 86,9 % соответственно.

Список источников

1. Egawa S., Takaya S., Yamamoto K., Fujiyama H. Production increase of high-grade crude zinc oxide pellets at Shisaka Smelting Co., Ltd. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2024. V. 2738, № 1. 012031.
2. Pichler C., Antrekowitsch J. Recycling of Zinc- and Lead-Bearing Residues with Pyrolysis Gas // *JOM*. 2015. V. 67, № 9. P. 2038–2046.
3. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utelbayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation // *Materials*. 2022. V. 15, № 7. 2542.
4. Orehkova N. N., Gorlova O. E., Glagoleva I. V. Study of the separation of mineral phases of Waelz clinker for its disposal // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 962, № 4. 042030.
5. Han Y., Kim S., Han S., Kim Y. The Optimal Physical Treatment Process for Production of High-grade Iron Concentrate from Waelz Kiln Slag // *Resour. Recycl.* 2023. V. 32, № 2. P. 3–11.
6. Kamberović Ž., Ranitović M., Korać M., Andjić Z., Gajić N., Djokić J., Jevtić S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards // *Metals*. 2018. V. 8, № 6. 441.
7. Grudinsky P., Yurtaeva A., Pankratov D., Pasechnik L., Musaelyan R., Dyubanov V. The Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: Characterization and Magnetic Separation Studies // *Materials*. 2024. V. 17, № 10. 2224.
8. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. et al. Formation and control of N_2O in nitric acid production. Where do we stand today? // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 44, № 2. P. 117–151.
9. Agarwal C., Pandey A. K. Remediation and recycling of inorganic acids and their green alternatives for sustainable industrial chemical processes // *Environ. Sci.: Adv.* 2023. V. 2, № 10. P. 1306–1339.
10. Evans U. R. Behaviour of metals in nitric acid // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 120.
11. Vehmaanperä P., Sihvonon T., Salmimies R., Häkkinen A. Dissolution of Magnetite and Hematite in Mixtures of Oxalic and Nitric Acid: Mechanisms and Kinetics // *Minerals*. 2022. V. 12, № 5. 560.

References

1. Egawa S., Takaya S., Yamamoto K., Fujiyama H. Production increase of high-grade crude zinc oxide pellets at Shisaka Smelting Co., Ltd. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2024, vol. 2738, no. 1, 012031.
2. Pichler C., Antrekowitsch J. Recycling of Zinc- and Lead-Bearing Residues with Pyrolysis Gas. *JOM*, 2015, vol. 67, no. 9, pp. 2038–2046.
3. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utelbayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 7, 2542.
4. Orehkova N. N., Gorlova O. E., Glagoleva I. V. Study of the separation of mineral phases of Waelz clinker for its disposal. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 962, no. 4, 042030.
5. Han Y., Kim S., Han S., Kim Y. The Optimal Physical Treatment Process for Production of High-grade Iron Concentrate from Waelz Kiln Slag. *Resour. Recycl.*, 2023, vol. 32, no. 2, pp. 3–11.
6. Kamberović Ž., Ranitović M., Korać M., Andjić Z., Gajić N., Djokić J., Jevtić S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 6, 441.
7. Grudinsky P., Yurtaeva A., Pankratov D., Pasechnik L., Musaelyan R., Dyubanov V. The Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: Characterization and Magnetic Separation Studies. *Materials*, 2024, vol. 17, no. 10, 2224.

8. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. et al. Formation and control of N₂O in nitric acid production. Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 44, no. 2, pp. 117–151.
9. Agarwal C., Pandey A. K. Remediation and recycling of inorganic acids and their green alternatives for sustainable industrial chemical processes. *Environ. Sci.: Adv.*, 2023, vol. 2, no. 10. pp. 1306–1339.
10. Evans U. R. Behaviour of metals in nitric acid. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, vol. 40, p. 120.
11. Vehmaanperä P., Sihvonen T., Salmimies R., Häkkinen A. Dissolution of Magnetite and Hematite in Mixtures of Oxalic and Nitric Acid: Mechanisms and Kinetics. *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 5, 560.

Информация об авторе

П. И. Грудинский — аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the author

P. I. Grudinsky — Graduate Student, Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 27.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 661.632.17
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006

БЕЛОРУССКИЕ ФОСФОРИТЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Олег Борисович Дормешкин¹, Марк Сергеевич Мохорт²,
Александр Александрович Бышик³, Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

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

¹dormeshkin@yandex.ru

²markmohort@gmail.com

³fxguru29@gmail.com

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования процесса кислотного разложения флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения. Показано, что процесс сернокислотного разложения флотоконцентрата имеет достаточно сложный вид и соответствует аналогичным зависимостям для других видов фосфатного сырья, в частности, марокканским фосфоритам и фосфоритам Каратау. Установлено влияние основных технологических параметров на коэффициент кислотного разложения флотоконцентрата и концентрацию продукционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова:

фосфатное сырье, экстракционная фосфорная кислота, сернокислотное разложение, фазовый состав

Для цитирования:

Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Бышик А. А., Гаврилюк А. Н. Белорусские фосфориты как альтернативное сырье в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 39–44. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006.

Original article

BELARUSIAN PHOSPHORITES AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL IN THE PRODUCTION OF WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID

Oleg B. Dormeshkin¹, Mark S. Mokhart², Alexander A. Byshyk³, Andrei N. Hauryliuk⁴

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

¹dormeshkin@yandex.ru

²markmohort@gmail.com

³fxguru29@gmail.com

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

The results of the study of the process of acid decomposition of the flotation concentrate of phosphorite of the Mstislavl deposit are presented. It is shown that the process of sulfuric acid decomposition of the flotation concentrate has a rather complex form and corresponds to similar dependencies for other types of phosphate raw materials, in particular, Moroccan phosphorites and phosphorites of Karatau. The influence of the main process parameters on the coefficient of acid decomposition of the flotation concentrate and the concentration of product phosphoric acid is established.

Keywords:

phosphate raw materials, wet-process phosphoric acid, sulfuric acid decomposition, phase composition

For citation:

Dormeshkin O.B., Mokhart M.S., Byshyk A.A., Hauryliuk A.N. Belarusian phosphorites as an alternative raw material in the production of wet-process phosphoric acid // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 39–44. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006.

Введение

Стабильное обеспечение сельского хозяйства фосфорсодержащими удобрениями, а также экономическая эффективность их производства и применения определяется в первую очередь состоянием сырьевой базы. Известно, что на территории Республики Беларусь имеются разведанные

запасы фосфоритных руд. Фосфориты на территории Беларуси впервые были обнаружены во второй половине XIX в. в районе Мстиславля, Чаусов и Быхова. В 1930-х гг. в Могилевской области действовали три небольших предприятия по производству фосфоритовой муки из местного сырья. Наиболее перспективным по запасам, условиям залегания и добычи, по мнению белорусских ученых, представляется месторождение Мстиславское Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн т. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием P_2O_5 от 6 до 15 мас. % (в зависимости от класса крупности).

С этой точки зрения проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными. При этом должно соблюдаться рациональное и комплексное использование фосфатного сырья, и осуществляться разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения целевых продуктов.

Результаты исследований

Объектом исследования явился флотоконцентрат фосфорита Мстиславльского месторождения. Образцы фосфатного сырья анализировали на содержание соответствующих элементов. Результаты химического анализа образца флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское

Компоненты	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	F	Cl	H_2O	Н. о.
Содержание, %	26,84	42,27	0,69	1,48	0,91	0,60	0,47	6,28	1,37	2,68	0,08	0,35	11,28

На основании полученных данных рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, термического анализа, а также данных химического анализа и балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемого флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское

Наименование фазы	Содержание, %	Молекулярная формула
Фторapatит	25,22	$Ca_5(PO_4)_3F$
Карбонатфторapatит	48,61	$Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$
Кварц	11,48	SiO_2
Кальцит	10,15	$CaCO_3$
Пирит	1,58	FeS_2
Глауконит	1,78	$(K, H_2O)[Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg](OH)_2 \cdot nH_2O$
Анортит	0,83	$CaAl_2Si_2O_8$
Вода	0,35	H_2O

Результаты исследования процесса сернокислотного разложения флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения (рис. 1) показывают существенную зависимость степени разложения от содержания серной кислоты и являются основной для выбора оптимального технологического режима кислотной переработки белорусских фосфоритов.

Характер зависимости степени разложения белорусского флотоконцентрата от содержания серной кислоты имеет достаточно сложный вид и соответствует аналогичным зависимостям для ряда других видов фосфатного сырья, применяемого для получения фосфорсодержащих продуктов на ОАО «Гомельский химический завод» (далее — ОАО «ГХЗ»), в частности, марокканским фосфоритам и фосфоритам Каратау, что свидетельствует об общих закономерностях процесса разложения и формирования

кристаллов сульфата кальция. В то же время количественные значения оптимальных концентрационных интервалов, соответствующих максимальной степени разложения, различаются.

Для белорусского флотоконцентрата имеется две области экстремума (максимума): в интервале 25–30 % и 43–47 % по серной кислоте.

Известно, что в процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья протекает кристаллизация из раствора сульфата кальция в жидкой фазе в одной из его кристаллогидратных модификаций. Результаты рентгенофазового анализа образцов осадков свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического состава в интервале применения содержания серной кислоты от 15 до 65 мас. %. Так, при содержании серной кислоты до 30 мас. % в жидкой фазе сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), при содержании 30–45 % — в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с небольшим количеством ангидрида (CaSO_4), а при содержании выше 55 мас. % в жидкой фазе — в виде ангидрида (CaSO_4). В качестве основной примеси во всех образцах фосфогипса идентифицируется $\alpha\text{-SiO}_2$.

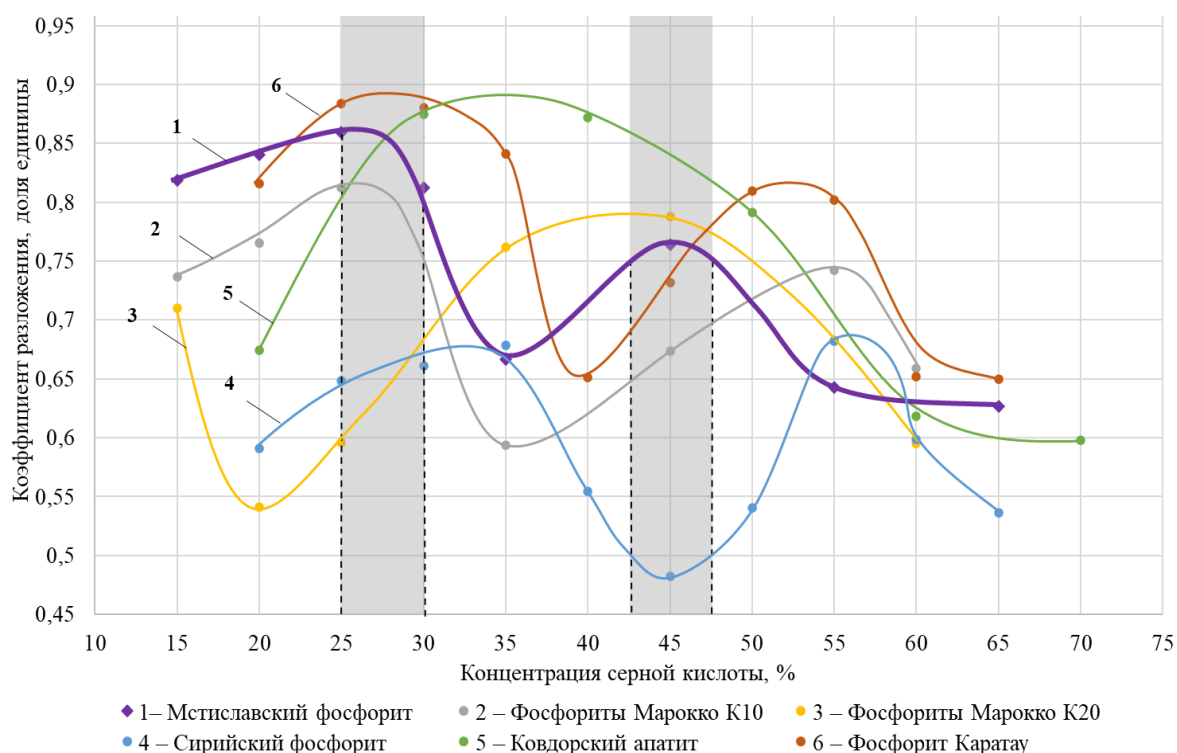


Рис. 1. Влияние содержания серной кислоты в жидкой фазе на процесс кислотного разложения различных видов природных фосфатов

Полученные результаты коррелируются с известными данными по характеру кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии в системе оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения экстракционной фосфорной кислоты (далее — ЭФК). Основной фазой, образующейся при получении ЭФК в практических условиях в температурном интервале 65–85 °С, является гипс, при 85–100 °С — полугидрат. Однако данные рентгенофазового анализа фосфогипса не позволяют объяснить сложный характер зависимости степени разложения флотоконцентрата от содержания серной кислоты в жидкой фазе, с этой целью были выполнены электронно-микроскопические и гравиметрические исследования образцов фосфогипса, позволившие установить, что размер, форма и морфология кристаллов осадков, существенно различаются в зависимости от содержания серной кислоты (рис. 2).

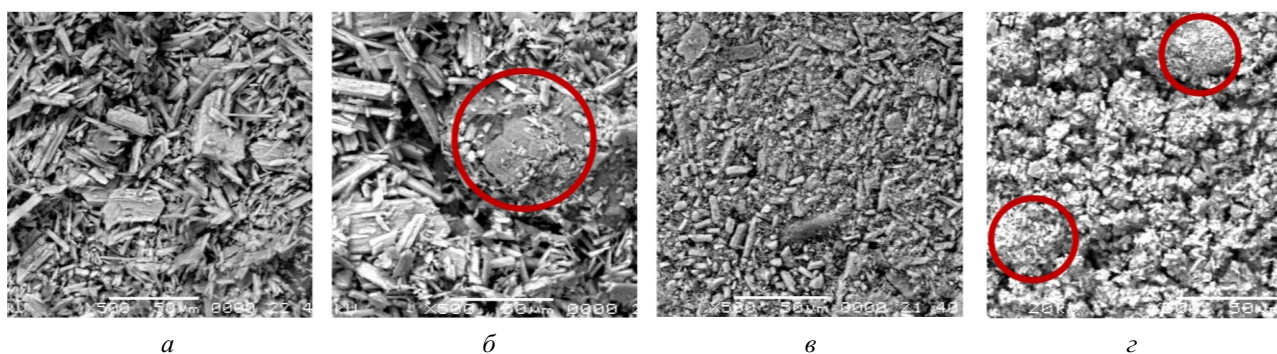


Рис. 2. Микрофотография фосфогипса, образующегося при сернокислотном разложении, при различном содержании серной кислоты, %: *а* — 25; *б* — 35; *в* — 45; *г* — 55

Оптимальные условия кристаллизации сульфата кальция наблюдаются при содержании серной кислоты в жидкой фазе менее 30 мас. %, при этом, как видно на рис. 1, достигается максимальный коэффициент разложения белорусского флотоконцентрата. В этих условиях полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде неизометричных, призматических, игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает 50 мкм (рис. 2*а*). Причем состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Так, свыше 69,5 % кристаллов имеют размеры в интервале 4–20 мкм. Для сравнения: при содержании серной кислоты 35 мас. %, только 32,6 % кристаллов соответствуют этому интервалу, тогда как свыше 44,5 % имеют размеры в интервале 1–4 мкм.

Характер образующихся в этих условиях кристаллов сульфата кальция позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость при получении ЭФК.

Значительное ухудшение процесса разложения флотоконцентрата при содержании серной кислоты в жидкой фазе 35 мас. % подтверждается данными микрофотографий (рис. 2*б*), на которых идентифицируются отдельные зерна неразложившегося фосфатного сырья.

Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить, что значительное ухудшение процесса разложения является следствием протекания процесса пассивации зерен фосфатного сырья, в частности, осаждения кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфорита с образованием плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы. Кроме того, как показали данные рентгенофазового анализа, в этих условиях происходит частичное образование ангидрида. Как следствие, удельная доля кристаллов с размером от 0,05 до 4 мкм возросла до 61,1 %. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии будут характеризоваться максимальной вязкостью и наименьшей текучестью. Дальнейшее возрастание содержания серной кислоты до 43–47 % приводит к частичному возрастанию степени разложения флотоконцентрата, однако величина не превышает 75,8 %.

При содержании серной кислоты в жидкой фазе более 55 мас. % образующиеся кристаллы ангидрита неизометричны, имеют призматическую форму размером до 5 мкм, а также происходит их срачивание с образованием неизометричных прочных сростков (рис. 2*г*) максимальным размером до 230 мкм, а удельная доля кристаллов размером до 20 до 300 мкм достигает 53,81 %. Наряду с образующимися сростками, выделяются зерна неразложившегося фосфатного сырья, пассивированные мелкими кристаллами ангидрида. Таким образом, возрастание диффузионных торможений является причиной значительного снижения степени разложения флотоконцентрата.

Кроме того, наличие в составе флотоконцентрата значительной части фосфора в составе карбонатфторапатита (до 6,3 % в пересчете на CO_2 по данным химического анализа) предполагает возможность повышенного пенообразования на стадии кислотного разложения. Для снижения негативного влияния пенообразования на технологический процесс испытан реагент-пеноподаватель

марки NovoFoam 6015 (США). Как показали исследования, введение реагента-пеноподавателя, согласно принятым на предприятии нормам, обеспечивает практически полное исключение процесса пенообразования на стадии кислотного разложения флотоконцентрата.

Таким образом, полученные с использованием химических и физико-химических методов исследований данные позволили установить особенности сернокислотного разложения флотоконцентрата, полученного из фосфоритов Мстиславльского месторождения и установить оптимальные технологические параметры процесса сернокислотного разложения.

Разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот осуществляется с введением в процесс раствора разбавления, моделирующего состав используемого на ОАО «ГХЗ» в цехе фосфорной кислоты промывного раствора со стадии отмывки фосфогипса и оборотной фосфорной кислоты. Норма расхода серной кислоты при проведении исследований составила 100 % от стехиометрии; содержание серной кислоты — 25 мас. %; температура — 84 °С; содержание P_2O_5 в растворе разбавления — 18 мас. %.

Основные результаты исследований приведены в таблице 3. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о возможности достижения высокой степени разложения флотоконцентрата (до 94 %). Дополнительное введение пеногасителя позволяет практически полностью исключить процесс пенообразования на стадии разложения. Таким образом повышенное содержание карбонатов в белорусском флотоконцентрате не оказывает отрицательного влияния на процесс кислотного разложения в случае использования промышленного пеноподавателя, используемого в настоящее время на ОАО «ГХЗ».

Как показали результаты исследования, в начальный интервал времени до 60 мин разложение флотоконцентрата протекает более интенсивно, что объясняется присутствием в его составе более легкоразлаемых карбонатапатитов, при этом наибольшая степень разложения достигается только по прошествии 4 ч.

Кроме того, содержание P_2O_5 в растворе разбавления (табл. 4) также оказывает влияние на процесс кислотного разложения и, соответственно, достигаемую степень разложения фосфатного сырья.

Таблица 3

Кинетика процесса разложения флотоконцентрата смесью серной и фосфорной кислот

Продолжительность, мин	Распределение форм P_2O_5 , %			Коэффициенты разложения			Содержание P_2O_5 в ЭФК, %
	вод.	усв. ос.	общ. ос.	K_1	K_2	среднее значение	
30	76,91	6,62	23,09	0,8380	0,8353	0,8366	24,20
60	84,98	5,23	15,02	0,8835	0,9021	0,8928	24,93
120	89,49	2,43	10,51	0,9297	0,9191	0,9244	28,65
240	92,11	2,04	7,89	0,9346	0,9414	0,9380	28,02

Таблица 4

Результаты исследования процесса получения экстракционной фосфорной кислоты в зависимости от содержания P_2O_5 в растворе разбавления

Содержание P_2O_5 в растворе разбавления, %	Распределение форм P_2O_5 , %			Коэффициенты разложения			Содержание P_2O_5 в ЭФК, %
	вод.	усв. ос.	общ. ос.	K_1	K_2	среднее значение	
14	91,26	1,52	8,74	0,9287	0,9278	0,9283	24,86
16	93,43	0,74	6,57	0,9317	0,9416	0,9367	28,16
18	92,11	2,04	7,89	0,9346	0,9414	0,9380	28,02
20	93,28	1,09	6,72	0,9385	0,9437	0,9411	26,79

В ходе исследования получения ЭФК было установлено, что наиболее высокое содержание P_2O_5 в продукционной фосфорной кислоте (28,02 мас. %) при сохранении высокой степени разложения (94 %) достигается при содержании в растворе разбавления 18 % P_2O_5 .

Для сравнения: содержание P_2O_5 в продукционной кислоте на базе кировского апатита составляет 30 %, а на базе фосфоритов Марокко в зависимости от марки сырья — от 24 до 25 %. Таким

образом, это свидетельствует о достижении достаточно высокой концентрации продукционной фосфорной кислоты при использовании флотоконцентрата белорусских фосфоритов, сравнимой с аналогичными показателями для продукционной кислоты, производимой на предприятии на основе традиционных видов фосфатного сырья.

Выполненные технико-экономические расчеты показали экономическую целесообразность переработки фосфоритов Мстиславльского месторождения на ЭФК.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что экспериментально установленные оптимальные технологические параметры разложения флотоконцентрата: продолжительность разложения — 4 ч, содержание серной кислоты в жидкой фазе — 25 мас. %, содержание P_2O_5 в растворе разбавления — 18 мас. %, температура — 84 °С — позволяют получать продукционную ЭФК с содержанием до 28 % P_2O_5 в зависимости от концентрации оборотной фосфорной кислоты, а степень разложения флотоконцентрата достигает 94 %.

Информация об авторах

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

М. С. Мохорт — аспирант;

А. А. Бышик — аспирант;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе.

Information about the authors

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

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

A. A. Byshyk — Postgraduate Student;

A. N. Hauryliuk — PhD (Technical), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 665.765
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.007

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРИФЕНИЛФОСФОРОТИОАТА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПРЕССОРНЫХ МАСЕЛ

Павел Олегович Залесов¹, Анастасия Юрьевна Килякова², Борис Петрович Тонконогов³

^{1–3}Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, Москва, Россия

¹zalesov.pavel@yandex.ru

²anakil@yandex.ru

³bpt734@gmail.com

Аннотация

В рамках работы исследовано влияние не применяемого ранее в качестве многофункциональной присадки для компрессорных масел трифенилфосфоротиоата на эксплуатационные и физико-химические свойства смазочных материалов. Введение соединения осуществлялось в разработанную ранее высокоэффективную линейку базовых энергетических масел на основе высших алкилароматических углеводородов (состава полиалкилбензол:полиальфаолефиновое масло, соотношения 70:30) в концентрации 1,5 % масс. Показано и в лабораторных условиях верифицировано противозносное и антиокислительное действие соединения.

Ключевые слова:

трифенилфосфоротиоат, антиокислительная присадка, противозносная присадка, компрессорные масла, высшие алкилароматические углеводороды

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Проект FSZE-2024-0004.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FSZE-2024-0004.

Для цитирования:

Залесов П. О., Килякова А. Ю., Тонконогов Б. П. Исследование влияния трифенилфосфоротиоата на эксплуатационные характеристики компрессорных масел // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.007.

Original article

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF TRIPHENYLPHOSPHOROTHIOATE ON THE CHARACTERISTICS OF COMPRESSOR LUBRICANTS

Pavel O. Zalesov¹, Anastasia Yu. Kilyakova², Boris P. Tonkonogov³

^{1–3}National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russia

¹zalesov.pavel@yandex.ru

²anakil@yandex.ru

³bpt734@gmail.com

Abstract

The influence of triphenyl phosphorothioate, which was not previously used as a multifunctional additive for compressor oils, on the operational and physico-chemical properties of lubricants is studied. The compound was introduced into the previously developed high-efficiency line of basic energy oils based on higher alkylaromatic hydrocarbons (composition polyalkylbenzene:polyalphaolefin oil, ratio 70:30) in the concentration 1,5 % by weight. The anti-wear and antioxidant effects of the compound are also verified in laboratory conditions.

Keywords:

triphenylphosphorothioate, antioxidant additive, anti-wear additive, compressor lubricants, higher alkylaromatic hydrocarbons

Acknowledgments:

the article was prepared with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment FSZE-2024-0004 project.

Funding:

state task on the topic of research No FSZE-2024-0004.

For citation:

Zalesov P. O., Kilyakova A. Yu., Tonkonogov B. P. Investigation of the effect of triphenylphosphorothioate on the characteristics of compressor lubricants // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.007.

Введение

В рамках комплексного опережающего развития Российской Федерации особое место занимает постоянное стремительное совершенствование энергетической инфраструктуры. В этой связи уже в наши дни реализуется ряд крупных нефтехимических проектов, модернизируются нефтеперерабатывающие предприятия, растет производительность стратегических промышленных площадок. Данный факт, в свою очередь, обуславливает увеличение использования различного компрессорного оборудования, применяемого для перемещения газовых технологических сред, а также ключевых энергоресурсов (азота, воздуха).

Динамическое оборудование является ключевым звеном любой технологической цепочки предприятия. В этой связи функционирование последнего напрямую зависит от бесперебойной эксплуатации насосов и компрессоров. В свою очередь, надежность обозначенного оборудования определяется не только компоновкой и материальным исполнением узлов, но и работой маслосистемы. Именно выбор смазочного материала может напрямую влиять на межремонтный пробег узла трения, его производительность. Например, грамотно подобранное масло в винтовых компрессорах способно не только снизить степень изнашивания деталей, находящихся в трибосопряжении, но икратно уменьшить потребление электроэнергии и между тем повысить степень сжатия (без негативного воздействия на узлы) [1].

Одной из основных проблем в области научного познания химии и технологии смазочных материалов является синтез и последующее внедрение (путем проведения стендовых, эксплуатационных испытаний) присадок различного типа. Между тем наиболее остро стоит вопрос в исследовании соединений, обладающих комплексным антиокислительным и противоизносным действием, ввиду сложностей в подборе необходимой молекулярной структуры, уже на первоначальном этапе формирования присадки. Работы в направлении производства и изучения действия различных химических соединений ведутся на постоянной основе (благодаря комплексной поддержке государства) [2–3].

Опираясь на вышеизложенные утверждения в рамках научно-исследовательской работы, в качестве присадки для базовых компрессорных масел рассмотрено одно из перспективных соединений, не применявшихся в области компрессорных масел, — трифенилфосфоротиоат (структурная формула представлена на рис. 1).

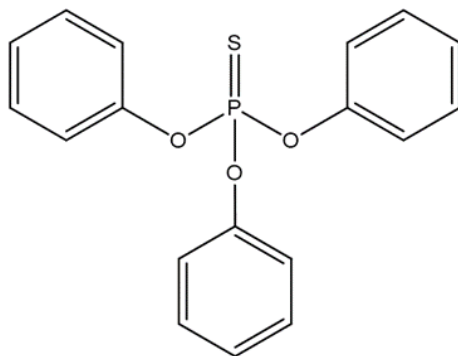


Рис. 1. Структурная формула трифенилфосфоротиоата

Трифенилфосфоротиоат (ТФФТ) представляет собой белое кристаллическое вещество. Молекула рассматриваемого соединения содержит в себе атомы серы и фосфора, что позволяет сформировать утверждение о высоком уровне противоизносных и противозадирных характеристик. Наряду с этим, наличие в составе фенильных групп может обуславливать стабильность к термоокислению.

С целью верификации данных тезисов введение соединения осуществлялось в высокоэффективную базовую линейку компрессорных масел (классов вязкости ISO 32, ISO 46, ISO 68) состава «полиалкилбензол – полиальфаолефиновое масло» («ПАБ – ПАОМ») в типичном диапазоне концентрации, равном 1,5 % масс.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования в работе нашли применение:

- смеси полиальфаолефинового масла класса вязкости 12 (ПАОМ-12) и полиалкилбензола (соотношение 30:70), базовое масло класса вязкости ISO 32;
- смеси полиальфаолефинового масла класса вязкости 40 (ПАОМ-40) и полиалкилбензола (соотношение 30:70), базовое масло класса вязкости ISO 46;
- смеси полиальфаолефинового масла класса вязкости 100 (ПАОМ-100) и полиалкилбензола (соотношение 30:70), базовое масло класса вязкости ISO 68.

Преследуя перед собой цель проведения комплексного объективного исследования, в работе использованы стандартизованные современные методы химической технологии. Набор инструментальных методов и соответствующие им стандарты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Методы исследования

Показатель	Стандарт
Кинематическая вязкость (при 40 °С, 100 °С)	ГОСТ 33
Индекс вязкости	ГОСТ 25371
Диаметр пятна износа	ГОСТ 9490
Термоокислительная стабильность	ГОСТ 981

На первоначальном этапе работы рассмотрены ключевые характеристики исходных базовых компрессорных масел (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики исходных смазочных композиций на основе смесей «ПАБ – ПАОМ»

Показатель	ПАБ + ПАОМ-12	ПАБ + ПАОМ-40	ПАБ + ПАОМ-100
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	33,60	46,69	66,04
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	5,56	7,81	9,69
Индекс вязкости	102	137	128
Диаметр пятна износа, мм	0,62	0,58	0,52
Кислотное число до окисления, мг КОН/г	0,01	0,01	0,01
Кислотное число после окисления, мг КОН/г	0,15	0,13	0,11
Класс вязкости ISO	32	46	68

Результаты исследований

С целью подтверждения многофункционального действия трифенилфосфоритоата путем термомеханического диспергирования осуществлялось введение присадки в исходные смазочные композиции. По окончании компаундирования исследованы наиболее важные для компрессорных масел характеристики. Данные, полученные в лабораторном практикуме представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики смазочных композиций на основе смесей «ПАБ – ПАОМ»
с введением 1,5 % масс. трифенилфосфоритоата

Показатель	ПАБ + ПАОМ-12 + присадка 1,5 %	ПАБ + ПАОМ-40 + присадка 1,5 %	ПАБ + ПАОМ-100 + присадка 1,5 %
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	34,03	48,09	69,12
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	5,54	7,51	10,02
Индекс вязкости	98	120	129
Диаметр пятна износа, мм	0,30	0,29	0,32
Кислотное число до окисления, мг КОН/г	0,01	0,01	0,01
Кислотное число после окисления, мг КОН/г	0,08	0,09	0,06
Класс вязкости ISO	32	46	68

Исходя из полученных экспериментальных данных заметно, что введение соединения в состав исходных базовых масел на основе высших ароматических углеводородов позволяет достигнуть кратного улучшения трибологических показателей смесей (снижение степени изнашивания металлических поверхностей в 2 раза). Применение 1,5 % масс. трифенилфосфоротиоата между тем увеличивает ресурс линейки компрессорных масел (в 1,5 и более раз). Данные тезисы полностью подтверждают перспективность использования соединения в качестве многофункциональной присадки.

Стоит отметить, что в рамках введения трифенилфосфоротиоата в базу происходит незначительное изменение реологических показателей композиций и, как следствие, ухудшение их вязкостно-температурных свойств. Данный факт может являться лимитирующим для последующего тиражирования присадки в области моторных масел. Однако в связи с тем, что большинство компрессорного оборудования находится в закрытых помещениях, незначительное снижение индекса вязкости не является критичным для смазочного материала и механизма в целом.

Выводы

Исследовано действие не применявшегося ранее в компрессорных маслах соединения — трифенилфосфоротиоата. Верифицировано и доказано многофункциональное действие присадки на линейку базовых компрессорных масел. Введение 1,5 % масс. химического соединения позволяет в 2 раза снизить степень изнашивания металлических поверхностей, а также в 1,5 и более раз увеличить ресурс смазочного материала. Соединение, благодаря спектру свойств, может найти масштабное применение в области производства энергетических масел.

Список источников

1. Залесов П. О., Килякова А. Ю., Тонконогов Б. П. Формирование энергосберегающих масел для винтовых маслозаполненных компрессоров // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2025. № 3(324). С. 12–16.
2. Патент № 2833784 С1 Российская Федерация, МПК C10M 137/10, C10M 129/00, C10M 129/28. Способ получения диалкилдитиофосфатных присадок: заявл. 28.06.2024; опубл. 28.01.2025 / И. И. Салахов, А. В. Зурбашев, И. И. Хабибрахманов [и др.]; заявитель — Акционерное общество «ТАНЕКО». EDN BVHQXV.
3. Семенов Н. А. Синтез и исследование свойств присадок типа диалкилдитиофосфатов металлов / Н. А. Семенов, А. В. Песковец, Н. А. Пугачев // Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Глубокая переработка углеводородных ресурсов. Низкоуглеродные энергоносители и продукты нефтегазохимии: мат-лы XVII науч.-практич. конф., Итогового заседания технологических платформ и III Научной школы молодых ученых (Москва, 28 ноября 2024 г.) М.: Рос. гос. ун-т нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина, 2024. С. 117–118. EDN ITFFND.

References

1. Zalesov P. O., Kiljakova A. Ju., Tonkonogov B. P. Formirovanie jenergosberegajushhih masel dlja vintovyh maslozapolnennyh kompressorov [Formation of energy-saving lubricants for screw oil-filled compressors]. *Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in oil and gas complex]. 2025. No 3(324). p. 12–16. (In Russ.)
2. Patent № 2833784 C1 Russia, MPK C10M 137/10, C10M 129/00, C10M 129/28. Spособ poluchenija dialkilditiofosfatnyh prisadok: zajavl. 28.06.2024; opubl. 28.01.2025 / I. I. Salahov, A. V. Zurbashev, I. I. Habibrahmanov [i dr.]; zajavitel' Akcionernoe obshhestvo "TANEKO". – EDN BVHQXV.
3. Semenov, N. A. Sintez i issledovanie svojstv prisadok tipa dialkilditiofosfatov metallov [N. A. Semenov, A. V. Peskovec, N. A. Pugachev. *Aktual'nye zadachi neftegazohimicheskogo kompleksa* [Actual tasks of the petrochemical complex]. *Glubokaja pererabotka uglevodorodnyh resursov. Nizkouglerodnye jenergonositeli i produkty neftegazohimii: Materialy XVII nauchno-prakticheskoy konferencii, Itogovogo zasedanija tehnologicheskikh platform i III Nauchnoj shkoly molodyh uchenyh, Moskva, 28 nojabrja 2024 goda* [Deep processing of hydrocarbon resources. Low-carbon energy carriers and petrochemical products: Proceedings of the XVII scientific and practical conference, the Final Meeting of technological platforms and the III Scientific School of Young Scientists, Moscow, November 28, 2024]. Moscow: Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti i gaza (nacional'nyj issledovatel'skij universitet) im. I. M. Gubkina, 2024. p. 117-118. EDN ITFFND. (In Russ.)

Информация об авторах

П. О. Залесов — аспирант;
А. Ю. Килякова — кандидат технических наук, доцент;
Б. П. Тонконогов — доктор химических наук, профессор.

Information about the authors

P. O. Zalesov — Graduate Student;
A. Yu. Kilyakova — PhD (Engineering), Associate professor;
B. P. Tonkonogov — Dr. Sc. (Chemistry), Professor.

Статья поступила в редакцию 10.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 10.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 666.112.7:666.124.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.008

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Федор Константинович Ключев¹, Марина Юрьевна Конон²,
Марина Андреевна Гирсова³, Михаил Борисович Аликин⁴**

^{1–3}Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия

^{1, 4}Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

¹vivi.veve.vivi@gmail.com

²marina-konon@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5443-9447>

³girsovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2909-3071>

⁴alikinmix@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты исследования натриевоборосиликатных стекол, легированных оксидами переходных металлов (на примере Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3) методами оптической и ИК-спектроскопии. Установлены степени окисления и координации по кислороду, присущие ионам переходных металлов в исследованном стекле.

Ключевые слова:

боросиликатное стекло, оксиды переходных металлов, оптическая спектроскопия, ИК-спектроскопия, NiO , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , магнетит, эсколаит

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС на 2025–2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

Финансирование:

государственное задание по теме НИР №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3.

Для цитирования:

Ключев Ф. К., Конон М. Ю., Гирсова М. А., Аликин М. Б. Спектральные свойства натриевоборосиликатных стекол, легированных оксидами переходных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.008.

Original article

SPECTRAL PROPERTIES OF SODIUM BOROSILICATE GLASSES DOPED WITH TRANSITION METAL OXIDES

Fedor K. Klyushev¹, Marina Yu. Konon², Marina A. Girsova³, Mikhail B. Alikin⁴

^{1–3}Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of National Research Centre «Kurchatov Institute», Saint-Petersburg, Russia

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

¹vivi.veve.vivi@gmail.com

²marina-konon@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5443-9447>

³girsovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2909-3071>

⁴alikinmix@gmail.com

Abstract

The results of the study of sodium borosilicate glasses doped with transition metal oxides (using Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 as an example) using optical and IR spectroscopy are presented. The oxidation numbers and oxygen coordination inherent in the transition metal ions in the studied glass are established.

Keywords:

borosilicate glass, transition metal oxides, optical spectroscopy, IR spectroscopy, NiO , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , magnetite, eskolaite

Acknowledgments:

the work was carried out within the framework of the state assignment of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre for 2025–2027 (state registration number No. 1024030700034-2-1.4.3, Subject 3).

Funding:

state assignment on the topic of research and development No. 1024030700034-2-1.4.3, Topic 3.

For citation:

Klyushev F. K., Konon M. Yu., Girsova M. A., Alikin M. B. Spectral properties of sodium borosilicate glasses doped with transition metal oxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.008.

Введение

Боросиликатные стекла (БС) — это особый тип стекол, которые содержат два оксида стеклообразователя, т. е. SiO_2 и B_2O_3 , что позволяет сочетать преимущества стабильности и устойчивости к атмосферной влаге силикатного стекла и превосходной растворимости ионов переходных металлов (ИПМ) боратного стекла [1]. БС находят широкое применение в качестве элементов оптических устройств, защитных экранов от радиации, экранов дисплеев и фармацевтической тары [1]. Стекла, легированные ИПМ, в последнее время привлекают внимание исследователей из-за их фотопроводящих и специальных оптических свойств, которые проявляются потому, что ИПМ в стекле могут существовать в разных степенях окисления, что, в свою очередь, может определять различные структурные роли ИПМ в сетке стекла. Кроме того, ИПМ часто применяются в качестве красителей в стеклах. Их окрашивающая способность обусловлена переходами d -уровня этих катионов. Эти отличительные качества стекол, легированных ИПМ, определяют их применение в различных приложениях таких, как твердотельные лазеры, концентраторы солнечной энергии и системы оптоволоконной связи [2]. В связи с чем особенно актуальными представляются исследования спектральных свойств БС, легированных ИПМ.

Целью данной работы являлось исследование натриевоборосиликатных стекол (НБС), легированных оксидами переходных металлов, (на примере Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3) методами оптической и ИК-спектроскопии.

Материалы и методы

Объектами исследования в данной работе были стекла составов (мол. %, по синтезу) $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Стекла были синтезированы методом варки из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1420–1520 °С в течение 1,5–4 ч в зависимости от состава с постоянным перемешиванием платиновой мешалкой. В качестве сырьевых материалов для составления шихты использовали Na_2CO_3 (осч), H_3BO_3 (чда), SiO_2 в виде молотого кварцевого стекла — Cr_2O_3 (чда), Mn_2O_3 (чда), Fe_2O_3 (чда) и Ni_2O_3 (чда). После отливки стекла отжигались в муфельной печи для снятия внутренних напряжений. После отжига все стекла были дополнительно термообработаны при 550 °С в течение 96–144 ч для инициации процесса ликвации (фазового разделения). Стекла были исследованы методом оптической спектроскопии в диапазоне 190–1100 нм на высокочувствительном UV/VIS спектрофотометре СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия) с шагом съемки 1 нм. Измерения проводили при комнатной температуре на плоскопараллельных полированных образцах толщиной $1 \pm 0,02$ мм. Спектры инфракрасной ИК-спектроскопии пропускания образцов двухфазных стекол были получены на инфракрасном спектрометре с Фурье-преобразованием Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu, Япония). Образцы для измерения представляли собой прессованную из смеси образца и KBr-таблетку диаметром 10 мм, соотношение образца к KBr — 1:100. Спектры были сняты на 32 сканах в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} при температуре в помещении 20 °С.

Результаты исследований

На ИК-спектрах исследованных стекол наблюдаются следующие полосы пропускания (рис. 1). Для всех стекол обнаружены полосы, характерные для ассиметричных валентных (при 1097–1094 cm^{-1}) и деформационных (при 803–793 и 465 cm^{-1}) колебаний в кремний-кислородных группах [3]. Также на спектрах присутствуют полосы около 925–902 и 679–669 cm^{-1} , обусловленные ассиметричными валентными колебаниями связей В-О-Si [3, 4]. Для всех стекол наблюдаются полосы пропускания, которые можно отнести к деформационным колебаниям в тригональных BO_3 группах (1394, 702–696, 679–669 cm^{-1}) [3, 5], а также плечи при 1245–1233 cm^{-1} , которые можно приписать валентным колебаниям связей В-О в цепочках $[\text{BO}_2\text{O}]_n$ [6]. Спектры стекол, легированных оксидами хрома и марганца, несколько отличаются от остальных исследованных стекол. В частности, на спектре хромсодержащего стекла наблюдается полоса пропускания при 582 cm^{-1} , которая соответствует колебаниям связи О-Cr-O в Cr_2O_3 [3], а также полоса с минимумом при 624 cm^{-1} , которая является характерной

для симметричных валентных колебаний Si-O-Si в отдельных тетраэдрах SiO_4 полимеризованной структуры каркасных силикатов, таких как α -кристобалит [3]. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа (РФА), которые показали наличие фазы кристобалита для этого стекла [3]. Среди исследованных стекол хромсодержащее стекло является единственным составом, в котором кристаллизуется кристобалит. Для марганецсодержащего стекла наблюдается полоса при 760 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям связей Mn-O [7].

Исследования стекол методом оптической спектроскопии показали, что единственным стеклом, пропускающим видимый свет, является стекло, легированное оксидом марганца, оно обладает яркой бордово-красной окраской. Пропускание при 650 нм достигало 30 %. Также на спектре имелась одна полоса поглощения при 392 нм (на рисунках не приведено). Остальные стекла обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к ультрафиолетовым и коротковолновым лучам видимого света. Все они интенсивно окрашены во всем объеме стекла. Введение оксида хрома придало стеклу изумрудно-зеленую окраску, железа — черную, а никеля — оливково-зеленую. Пропускание этих стекол в видимой области не превышает 3 %. В связи с этим представлены спектры оптической плотности исследованных стекол (рис. 2).

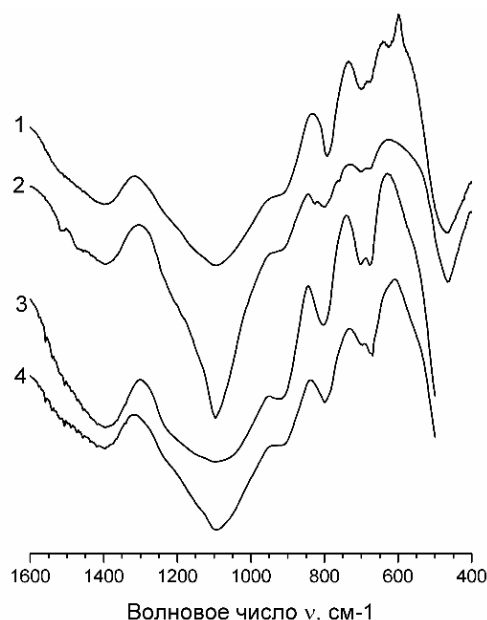


Рис. 1. ИК-спектры исследованных стекол, легированных: 1 — Cr_2O_3 ; 2 — Mn_2O_3 ; 3 — Fe_2O_3 ; 4 — Ni_2O_3

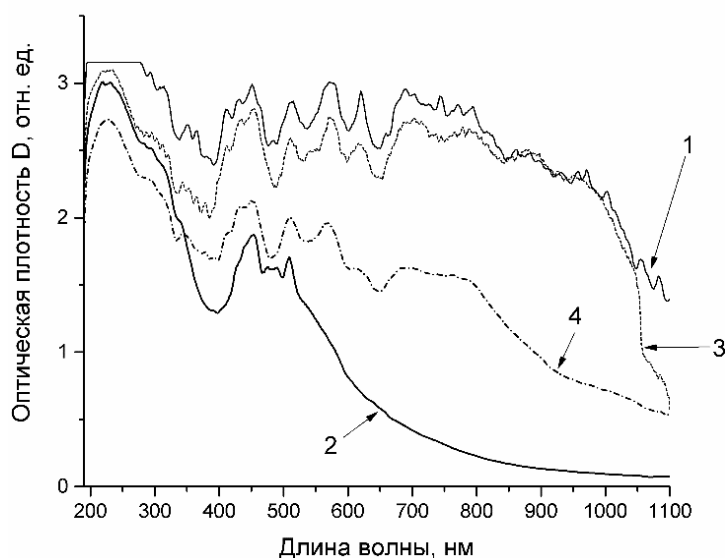


Рис. 2. Спектры оптической плотности исследованных стекол, легированных: 1 — Cr_2O_3 ; 2 — Mn_2O_3 ; 3 — Fe_2O_3 ; 4 — Ni_2O_3

Спектры оптической плотности имеют сложную форму со множеством полос поглощения (рис. 2). Наибольшее количество полос поглощения наблюдается на спектрах стекол, легированных оксидами хрома и железа. Для хромсодержащего стекла наиболее выраженными являются полосы поглощения при 410, 441, 451, 515, 575, 620 и 690 нм. Согласно литературным данным, большую часть из них можно отнести к различным переходам в ионах Cr^{3+} в октаэдрической координации [8, 9]. Согласно работе [10] полоса при 515 нм может соответствовать поглощению ионов Cr^{6+} в тетраэдрической координации. Полосы поглощения ионов Cr^{6+} также находятся в ультрафиолетовой области спектра (340–389 нм) [9–11]. Однако в нашем случае спектры поглощения в данном диапазоне достаточно зашумлены и не позволяют с уверенностью утверждать наличие в стекле ионов Cr^{6+} . Исследования методом ЭПР и РФЭС, проведенные ранее в работе [3], не подтвердили наличия в синтезированном стекле ионов хрома в степенях окисления, отличных от 3+. В связи с чем можно предположить, что наличие полос поглощения, относящихся к электронным переходам ионов хрома в других степенях

окисления, не являются достаточным доказательством их присутствия в стеклах. Для железосодержащего стекла наиболее выраженными являются полосы поглощения при 410, 433, 454, 510, 572, 618, 700 нм. Полосы при 433 и 510 нм можно приписать к переходам ионов Fe^{2+} в октаэдрической координации [12]. Все остальные полосы соответствуют переходам ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации [12]. На наличие ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации может указывать слабое плечо при 572 см^{-1} на ИК-спектре (рис. 1).

Для никельсодержащего стекла наблюдаются полосы при 411, 432, 451 и 511 нм, которые относятся к переходам ионов Ni^{2+} основном в октаэдрической координации. Также на спектре присутствуют полосы при 568 и 618 нм, которые можно отнести к переходу ${}^3F_4 \rightarrow {}^3P_4$ и спин-разрешенному переходу ${}^3T_4(F) \rightarrow {}^3T_4(P)$ в ионах никеля $2+$ в тетраэдрической координации соответственно [13, 14].

Спектр марганецсодержащего стекла содержит меньше всего полос поглощения — 453, 475–490 и 508 нм. Полосу при 508 нм можно приписать переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} [15]. Полоса около 485 нм может быть обусловлена переходом ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ионов Mn^{3+} в октаэдрической координации [16]. Полосу при 453 нм можно приписать к Mn^{2+} ионам в октаэдрической координации [17].

Выводы

Исследованы НБС, легированные оксидами переходных металлов в количестве 2 мол. %, (на примере Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3) методами оптической и ИК-спектроскопии. Показано, что ионы хрома присутствуют в стекле в виде $3+$ ионов в октаэдрической координации. Ионы никеля в исследованном стекле имеют степень окисления $2+$ и находятся как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координации. Ионы железа и марганца находятся в двух степенях окисления ($+2$, $+3$) и тетраэдрической и октаэдрической координации. Полученные результаты могут быть полезны для создания оптических материалов специального назначения.

Список источников

1. Raghuvanshi V., Rashmi I., Ingle A., Shashikala H. D., Nagaraja H. S. A comprehensive study uncovering physical, structural, and optical properties of Cu_2O and TiO_2 -reinforced borosilicate glasses as optical filters // Opt. Mater. 2024. Vol. 153. P. 115601. doi: 10.1016/j.optmat.2024.115601.
2. Al-Hazmi F., Mansour S. F., AlHammad M. S., Abdo M. A., Sadeq M. S. Impact of sunlight on the optical properties and ligand field parameters of nickel borosilicate glasses // Ceram. Int. 2021. Vol. 47. P. 8566–8572. doi:10.1016/j.ceramint.2020.11.224.
3. Konon M., Polyakova I. G., Mazur A. S., Saratovskii A. S., Danilovich D. P., Alikin M. Crystallization of Cristobalite in Sodium Borosilicate Glass in the Presence of Cr_2O_3 // Materials. 2023. Vol. 16, № 14. P. 5016. doi:10.3390/ma16145016.
4. Lakshmi P. V., Rao T. G. V. M., Neeraja K., Reddy D. V. K., Reddy M. R. Investigation of optical, structural properties of Eu^{3+} by Mn^{2+} in barium alumino borosilicate glasses // J. Mol. Struct. 2016. Vol. 1125. P. 136–143. doi:10.1016/j.molstruc.2016.06.064.
5. Konon M., Antropova T., Zolotov N., Simonenko T., Simonenko N., Brazovskaya E., Kreisberg V., Polyakova I. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2022. Vol. 584. P. 121519. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2022.121519.
6. Kupracz P., Karczewski J., Przeźniak-Welenc M., Szreder N. A., Winiarski M. J., Klimczuk T., Barczyński R. J. Microstructure and electrical properties of manganese borosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 423–424. P. 68–75. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.014.
7. Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J., Kubicki J. D., Santelli C. M. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites // Spectrochim. Acta A. 2017. Vol. 178. P. 32–46. doi:10.1016/j.saa.2017.01.032.
8. Padlyak B. V., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Adamiv V. T., Burak Y. V., Teslyuk I. M. Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses // Opt. Mater. 2012. Vol. 34. P. 2112–2119. doi:10.1016/j.optmat.2012.06.014.
9. Hassan M. A. Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 574. P. 391–397. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.05.177.
10. Sampaio D. V., Pena R. B., Moulton B. J. A., Rezende M. V., Silva D. C., Silva R. S., Cunha T. R., Mastelaro V. R., Zanutto E. D., Pizani P. S. Chromium in lead metasilicate glass: Solubility, valence, and local environment via multiple spectroscopy // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. P. 173–178. doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.377.

11. Barbieri L., Leonelli C., Manfredini T., Pellacani G. C., Siligardi C., Tondello E., Bertoncello R. Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr_2O_3 in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy system // *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 6273–6280. doi:10.1007/BF00354571.
12. Pshenko O. A., Girsova M. A., Golovina G. F., Antropova T. V. Study of the iron-containing sodium borosilicate two-phase glasses and porous glasses by optical spectroscopy // *Glass Phys. Chem.* 2016. Vol. 42. P. 33–37. doi:10.1134/S1087659616010156.
13. Elbatal F. H. A., Khalil M. M. I., Nada N., Desouky S. A. Gamma rays interaction with ternary silicate glasses containing mixed $\text{CoO} + \text{NiO}$ // *Mater. Chem. Phys.* 2003. Vol. 82. P. 375–385. doi:10.1016/S0254-0584(03)00270-0.
14. Moustaffa F. A., El-Batal F. H., Fayad A. M., El-Kashef I. M. Absorption studies on some silicate and borate glasses containing NiO or Fe_2O_3 or mixed $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Acta Phys. Pol. A.* 2010. Vol. 117. P. 471–477. doi:10.12693/APhysPolA.117.471.
15. Hamdy Y. M., ElBatal F. H., Ezz-Eldin F. M., ElBatal H. A. Gamma rays interactions with transition metal doped-soda lime phosphate glasses evaluated by collective optical, FTIR spectral measurements // *Silicon.* 2019. Vol. 11. P. 673–684. doi:10.1007/s12633-018-9949-2.
16. Kumar A. S., Rao M. V. S., Ram G. C., Rao D. K. Microstructure and spectroscopic investigations of calcium zinc bismuth phosphate glass ceramics doped with manganese ions // *Indian J. Phys.* 2018. Vol. 92. P. 97–109. doi:10.1007/s12648-017-1069-0.
17. Wan M. H., Wong P. S., Hussin R., Lintang H. O., Endud S. Physical and Optical Properties of Calcium Zinc Borophosphate Glasses Doped with Manganese Ions // *Spectrosc. Lett.* 2015. Vol. 48. P. 473–480. doi:10.1080/00387010.2014.892512.

References

1. Raghuvanshi V., Rashmi I., Ingle A., Shashikala H.D., Nagaraja H.S. A comprehensive study uncovering physical, structural, and optical properties of Cu_2O and TiO_2 -reinforced borosilicate glasses as optical filters. *Optical Materials (Amsterdam)*, 2024, Vol. 153, 115601.
2. Al-Hazmi F., Mansour S. F., AlHammad M. S., Abdo M. A., Sadeq M. S. Impact of sunlight on the optical properties and ligand field parameters of nickel borosilicate glasses. *Ceramics International*, 2021, Vol. 47, pp. 8566–8572.
3. Konon M., Polyakova I. G., Mazur A. S., Saratovskii A. S., Danilovich D. P., Alikin M. Crystallization of Cristobalite in Sodium Borosilicate Glass in the Presence of Cr_2O_3 . *Materials (Basel)*, 2023, Vol. 16, No. 14, 5016.
4. Lakshmi P. V., Rao T. G. V. M., Neeraja K., Reddy D. V. K., Reddy M. R. Investigation of optical, structural properties of Eu^{3+} by Mn^{2+} in barium alumino borosilicate glasses. *Journal of Molecular Structure*, 2016, Vol. 1125, pp. 136–143.
5. Konon M., Antropova T., Zolotov N., Simonenko T., Simonenko N., Brazovskaya E., Kreisberg V., Polyakova I. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, Vol. 584, 121519.
6. Kupracz P., Karczewski J., Przëniak-Welenc M., Szreder N. A., Winiarski M. J., Klimczuk T., Barczyński R. J. Microstructure and electrical properties of manganese borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, Vol. 423–424, pp. 68–75.
7. Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J., Kubicki J. D., Santelli C. M. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, Vol. 178, pp. 32–46.
8. Padyak B. V., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Adamiv V. T., Burak Y. V., Teslyuk I. M. Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses. *Optical Materials (Amsterdam)*, 2012, Vol. 34, pp. 2112–2119.
9. Hassan M.A. Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, Vol. 574, pp. 391–397.
10. Sampaio D. V., Pena R. B., Moulton B. J. A., Rezende M. V., Silva D. C., Silva R. S., Cunha T. R., Mastelaro V. R., Zanotto E. D., Pizani P. S. Chromium in lead metasilicate glass: Solubility, valence, and local environment via multiple spectroscopy. *Ceramics International*, 2022, Vol. 48, pp. 173–178.
11. Barbieri L., Leonelli C., Manfredini T., Pellacani G.C., Siligardi C., Tondello E., Bertoncello R. Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr_2O_3 in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy system. *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, pp. 6273–6280.
12. Pshenko O. A., Girsova M. A., Golovina G. F., Antropova T. V. Study of the iron-containing sodium borosilicate two-phase glasses and porous glasses by optical spectroscopy. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, Vol. 42, pp. 33–37.

13. Elbatal F.H.A., Khalil M.M.I., Nada N., Desouky S.A. Gamma rays interaction with ternary silicate glasses containing mixed CoO + NiO. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, Vol. 82.
14. Moustaffa F.A., El-Batal F.H., Fayadd A.M., El-Kashef I.M. Absorption studies on some silicate and cabal glasses containing NiO or Fe₂O₃ or Mixed NiO + Fe₂O₃. *Acta Physica Polonica A*, 2010, Vol. 117, pp. 471–477.
15. Hamdy Y.M., ElBatal F.H., Ezz-Eldin F.M., ElBatal H.A. Gamma Rays Interactions with Transition Metal Doped-Soda lime Phosphate Glasses Evaluated by Collective Optical, *FTIR Spectral Measurements. Silicon*, 2019, Vol. 11, pp. 673–684.
16. Suneel Kumar A., Sambasiva Rao M.V., Chinna Ram G., Krishna Rao D. Microstructure and spectroscopic investigations of calcium zinc bismuth phosphate glass ceramics doped with manganese ions. *Indian Journal of Physics*, 2018, Vol. 92, pp. 97–109.
17. Wan M. H., Wong P. S., Hussin R., Lintang H. O., Endud S. Physical and Optical Properties of Calcium Zinc Borophosphate Glasses Doped with Manganese Ions. *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 2015, Vol. 48, pp. 473–480.

Информация об авторах

Ф. К. Ключев — магистрант;

М. Ю. Конон — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. А. Гирсова — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. Б. Аликин — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

F. K. Klyushev — Master Student;

M. Yu. Konon — PhD (Chemistry), Leading researcher;

M. A. Girsova — PhD (Chemistry), Leading researcher;

M. B. Alikin — PhD (Chemical technology), Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 543.54; 544.72; 544.576; 544.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009

ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**Елизавета Александровна Копыш¹, Татьяна Федоровна Кузнецова²,
Владимир Геннадьевич Прозорович³, Андрей Иванович Иванец⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

¹*liza_kopusch@mail.ru*

²*tatyana.fk@gmail.com*

³*vladimirprozorovich@yahoo.com*

⁴*andreiivanets@yandex.by*

Аннотация

С использованием темплатного золь-гель метода получены комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы. Установлены оптимальные условия жидкофазной адсорбции красителя метиленового синего (МВ). Показано, что максимальные значения адсорбционной емкости и эффективности удаления МВ данными адсорбционными системами составили 37,7–46,1 мг/г и 81–99 % соответственно. Изотермические данные адсорбции красителя на SBA-15 и M41S нормируются адсорбционной кривой Фрейндлиха, подходящей для неоднородной поверхности и многослойной адсорбции, а сам процесс — кинетическим уравнением псевдвторого порядка.

Ключевые слова:

мезопористый кремнезем, упорядоченная система пор, окисление по Фентону, гетерогенный катализатор, адсорбция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 годы по заданию 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Финансирование:

задание 2.1.02. ГПНИ «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Для цитирования:

Копыш Е. А., Кузнецова Т. Ф., Прозорович В. Г., Иванец А. И. Взаимосвязь микроструктуры носителя и функциональных свойств железокремнеземных нанокмпозитов в окислительной деструкции органических поллютантов в водных средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 56–61. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009.

Original article

RELATIONSHIP BETWEEN THE MICROSTRUCTURE OF THE CARRIER AND THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF IRON-SILICA NANOCOMPOSITES IN OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC POLLUTANTS IN AQUEOUS ENVIRONMENTS

Lizaveta A. Kapysh¹, Tatyana F. Kouznetsova², Vladimir G. Prozorovich³, Andrei I. Ivanets⁴

^{1–4}Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

¹*liza_kopusch@mail.ru*

²*tatyana.fk@gmail.com*

³*vladimirprozorovich@yahoo.com*

⁴*andreiivanets@yandex.by*

Abstract

Using the template sol-gel method, combined iron-silica and silica mesophases were obtained. Optimum conditions for liquid-phase adsorption of methylene blue (MB) dye were established. It was shown that the maximum values of adsorption capacity and MB removal efficiency by these adsorption systems were 37.7–46.1 mg/g and 81–99 %, respectively. Isothermal data for dye adsorption on SBA-15 and M41S are normalized by the Freundlich adsorption curve suitable for a non-uniform surface and multilayer adsorption, and the process itself is normalized by a pseudo-second-order kinetic equation.

Keywords:

mesoporous silica, ordered pore system, Fenton oxidation, heterogeneous catalyst, adsorption

Acknowledgements:

this work was supported by the republican budget of the State Scientific Research Program "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry" for 2021–2025 under task 2.1.02 "Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment".

Financing:

task of SSRP 2.1.02 "Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment".

For citation:

Kapysh L. A., Kouznetsova T. F., Prozorovich V. G., Ivanets A. I. Relationship between the microstructure of the carrier and the functional properties of iron-silica nanocomposites in oxidative destruction of organic pollutants in aqueous environments // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 56–61. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009.

Введение

Разработка эффективного и устойчивого гетерогенного катализатора Фентона обладает значительным потенциалом для улучшения технологии очистки сточных вод, в частности от органических красителей. В данной статье представлены новые нанокompозитные материалы, интегрирующие наночастицы Fe_3O_4 в кремнеземные мезопористые молекулярные сита. Сочетание компонентов Fe и Si в железокремнеземных нанокompозитах направлено не только на усиление разложения органического красителя, но и на решение проблем, связанных с восстановлением и стабильностью катализатора. Восстановление и стабильность свойств полученных нанокompозитов являются их уникальной особенностью, обеспечиваемой вариативностью способа получения для разных диаметров пор, т. е. за счет адаптации размера пор, делающей эти продукты очень ценными. Значение их промышленного производства трудно переоценить, поскольку прикладная сторона массового использования в значительной степени ориентирована на конкретные области с высокой добавленной стоимостью процесса, к каким относится, например, микрогетерогенный катализ. В последние годы было проведено большое количество исследований по потенциальным модификациям и использованию обычного и легированного активным металлом мезопористого оксида кремния (IV) или пористого углеродного материала, что подтверждает желательность спроса на такое производство.

Цель настоящей работы — установить взаимосвязи микроструктуры носителя и функциональных свойств железокремнеземных нанокompозитов в окислительной деструкции органических поллютантов в водных средах.

Материалы и методы

В результате работы были синтезированы нанесенные на силикагель железные и железоксидные катализаторы типа Фентона и усовершенствована технология их приготовления. Комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы получали золь-гель методом. Ксерогели прокаливали в течение 2 ч в электропечи при температуре 650 °С в воздушной среде. Перед измерением изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) образцы сушили при температуре 250 °С в течение 1 ч в высоком вакууме ($p < 0,01$ Па). Полученные изотермические данные низкотемпературной адсорбции-десорбции азота нормировали, т. е. подгоняли к стандартным моделям адсорбции. Работа относится к области исследований, посвященных поиску новых методов адаптации мезоструктуры материалов для оптимизации таких свойств, как каталитическая и адсорбционная активность. Для расширения и улучшения практических приложений адсорбционных материалов необходимо увеличить значения их удельной поверхности A_{BET} и объема пор. Кремнеземы групп M41S и SBA-15 синтезировали эндотемплатным методом с использованием цилиндрических мицелл катионных и неионогенных сурфактантов, которые служили шаблонами и с помощью которых повышали значения A_{BET} . Образцы имеют только цилиндрические поры. Достигнутый минимальный диаметр пор в материалах типа M41S составляет $\approx 2,0$ нм с максимальным значением $A_{\text{BET}} \approx 1200$ м²/г у MCM-48 и 600 м²/г у SBA-15.

Измерение структурных параметров проводили в автоматизированной рентгеновской дифракционной установке Bruker ADVANCE D8 (Bruker Optik GmbH, Германия) методом рентгеновской порошковой дифракции с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ в геометрии Брэгга – Брентано. Материалы исследовали в диапазоне малых углов от 1,0 до 10,0°. Сравнение свойств проводили на обычных лабораторно синтезированных аналогах MCM-48 и SBA-15 как основных представителей семейства упорядоченных мезопористых кремнеземов с идентичной гексагональной структурой симметрии $p6mm$ согласно методам в работах [1–3].

Синтезированные мезофазы M41S использовали далее в качестве основы для адсорбции катионоактивного красителя — метиленового синего. Изучали влияние условий эксперимента на адсорбционную способность MB по значению pH раствора, времени контакта, исходной концентрации красителя, количеству адсорбента. Для исключения влияния конкурирующего процесса адсорбции образцы индивидуальных силикатных и комбинированных железосиликатных мезофаз типа Fe@SBA-15 и Fe@MCM-48 насыщали раствором метиленового синего в темноте в течение 90 мин. Адсорбционные свойства образцов изучали в статических условиях при $V/m = 500$ см³/г

с использованием модельного раствора метиленового синего с концентрацией $C(MB) = 160$ мг/л, $pH = 9,0$. Пластиковые пробирки с внесенными 40 мг адсорбента и 10 мл раствора MB помещали в термостатируемый шейкер ES 20/60 (BioSan, Литва) при $T = 25$ °C и перемешивали со скоростью 200 об/мин. При отборе проб исследуемый раствор отделяли от адсорбента в течение 5 мин на лабораторной центрифуге Rotofix 32A (Hettich, Германия). Исходную C_0 и равновесную C_{eq} концентрации красителя определяли методом абсорбционной спектрофотометрии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах на спектрофотометре SP-8001 (Metertech Inc., Тайвань) при характеристической длине волны $\lambda = 669$ нм. Сорбционную емкость q и степень извлечения α рассчитывали по уравнениям (1) и (2):

$$q = (C_0 - C_{eq}) V/m, \quad (1)$$

$$\alpha = ((C_0 - C_{eq}) 100)/C_0, \quad (2)$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрация метиленового синего соответственно; V — объем модельного раствора загрязнителя; m — масса адсорбента.

Результаты и обсуждение

Для установления взаимосвязи микроструктуры носителя MCM-48 и SBA-15 и функциональных свойств железокремнеземных нанокмозитов проводили эксперименты по определению адсорбционной емкости образцов. Кинетические кривые и параметры (экспериментальные и теоретические) адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением FeSi (0-100), (1-99), (5-95) и (25-75), рассчитанные с использованием уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка (PFO и PSO соответственно), представлены на рис. 1 и 2, а также в табл. 1 и 2.

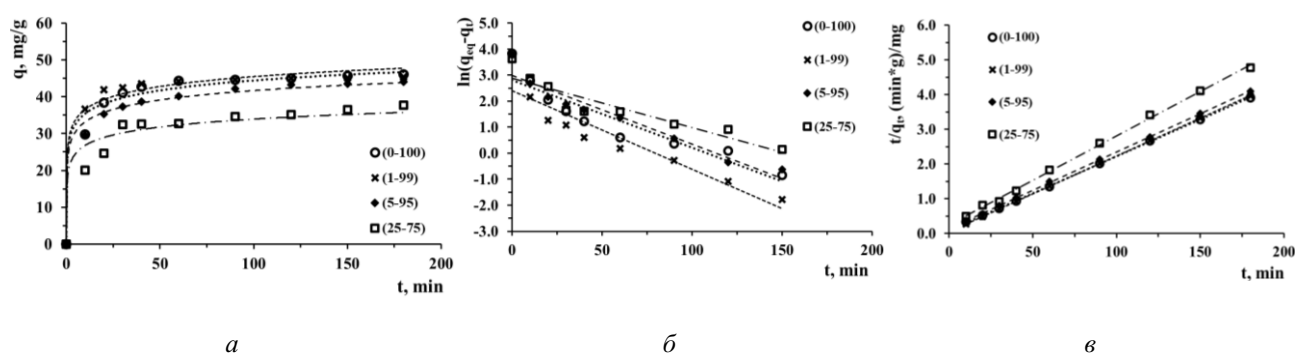


Рис. 1. Влияние времени контакта (а) и нормирование кинетики адсорбции метиленового синего уравнениями PFO (б) и PSO (в) для комбинированных железосиликатных мезофаз типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si

Различные модели изотерм жидкофазной адсорбции основаны на различных предположениях. Так, изотерма Ленгмюра предполагает однослойную адсорбцию на однородной поверхности с определенным числом адсорбционных участков. Модель Фрейндлиха подходит для неоднородной поверхности и применяется для многослойной адсорбции. Обе модели являются наиболее используемыми изотермическими моделями для определения характеристик адсорбентов. С помощью анализа изотерм жидкофазной адсорбции MB полученными нанокмозитными адсорбентами была обоснована большая пригодность адсорбционной кривой Фрейндлиха.

Физисорбционная природа процесса адсорбции метиленового синего на SBA-15 и MCM-48 доказана путем оценки термодинамических свойств параметров $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ < 0$ [4]. Характеристика нанокмозитов позволила аргументировать, что, во-первых, адсорбция метиленового синего происходит в гексагонально упакованных каналах пористой мезофазы, во-вторых, и физи-, и хемосорбция включаются

в процесс жидкофазной адсорбции и, в-третьих, данный процесс связан с синергизмом действия электростатических сил, сил водородного связывания и др. Поскольку модели *PFO* и *PSO* являются наиболее используемыми моделями в исследованиях кинетики жидкофазной адсорбции, для расчета кинетических параметров в соответствии с данными моделями использовали уравнения как в линейном, так и в нелинейном виде.

Из табл. 2 видно, что Fe@SiO_2 работает лучше, чем SiO_2 , при адсорбции, поскольку быстро, в течение 2 мин, снижает цветность раствора на 85 %, по-видимому, за счет включения Fe(III) в кремнеземный каркас и улучшения дисперсности материала. В присутствии как Fe@SiO_2 , так и H_2O_2 , 99 % цвета удаляется в течение 30–40 мин. При оптимальных условиях метиленовый синий просто разлагается до растворимых бесцветных органических веществ, а не полностью минерализуется. Во время обработки растворяется только около 1 % железа. Тем не менее обнаружено, что в процессе повторного использования при увеличении времени происходит серьезное выщелачивание железа. Таким образом, повышение стабильности форм железа и повышение каталитических характеристик Fe@SiO_2 могут быть следующими темами для изучения.

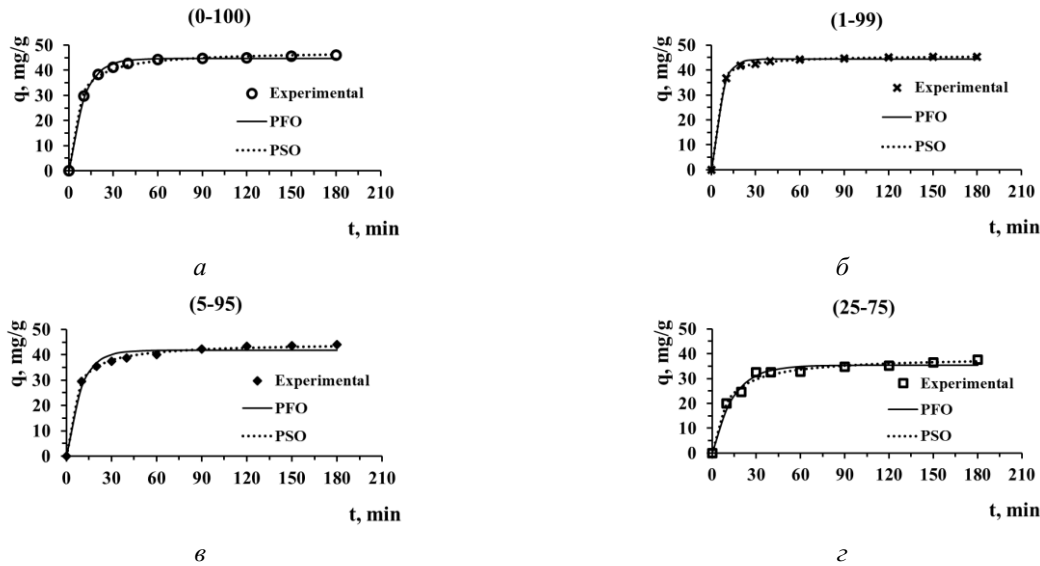


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнений *PFO* и *PSO* кинетические кривые адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si : 0/100 (а); 1/99 (б); 5/95 (в) и 25/75 (г)

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнений *PFO* и *PSO* кинетические параметры адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si

Образец	$\text{Fe/Si} = (0-100)$	$\text{Fe/Si} = (1-99)$	$\text{Fe/Si} = (5-95)$	$\text{Fe/Si} = (25-75)$
q , мг/г	46,1	45,4	44,0	37,7
α , %	99	98	95	81
Параметр	Модель псевдопервого порядка			
q_{eq} , мг/г	12,2	11,1	19,8	17,9
k_1 , мин ⁻¹	0,0991	0,0302	0,0264	0,0190
R^2	0,8801	0,8628	0,9352	0,8439
	Модель псевдвторого порядка			
q_{eq} , мг/г	47,2	45,9	45,5	39,1
k_2 , г (мг мин) ⁻¹	0,0044	0,0094	0,0034	0,0026
h , мг (мин г) ⁻¹	9,833	19,685	7,087	3,986
R^2	0,9999	1,0000	0,9998	0,9983

Таблица 2

Степень (α , %), коэффициент аппроксимации (R^2) и кажущаяся константа скорости (k' , мин⁻¹) каталитической деградации метиленового синего на индивидуальных силикатных и комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 и Fe@MCM-48

Образец	α , %	R^2	(k' , мин ⁻¹)
Модельный раствор метиленового синего	11,0	0,8795	0,0023
(0–100) SBA-15	43,0	0,9925	0,0114
(25–75) Fe@SBA-15*	100,0	0,9537	0,0844
(0–100) MCM-48	11,0	0,9900	0,0026
(25–75) Fe@MCM-48	25,0	0,9042	0,0067

* 30 мин.

Подводя итоги и основываясь на всестороннем обзоре последних разработок в области молекулярных сит и композитных материалов для адсорбции красителей, можно утверждать, что якорные металлические центры и их размещение играют одинаково важную роль в создании композитных материалов на основе кремнеземных молекулярных сит, использующих преимущества высокой поверхности, настраиваемой пористости и стабильности. На основе анализа нанокомпозитов в виде комбинации каталитических реагентов Фентона с упорядоченным мезопористым кремнеземом и выяснения возможностей создания изолированных активных центров с одинаковыми свойствами можно предположить, что разновидности металла, диспергированного на мезопористом кремнеземном носителе, существуют либо в виде ионов, частично замещающих ионы Si^{4+} в решетке, либо в виде аморфных и малых наноструктур с размерами порядка 1,5–2,0 нм. При этом необходимо отметить важную роль координации ионов Fe^{3+} в фотокаталитической деградации метиленового синего, поскольку фотокаталитическая активность у Fe@SBA-15 равно, как и относительное количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом положении, выше, чем у Fe@M41S. При этом удельные поверхности кремнеземного носителя SBA-15 ($A_{\text{ВЕТ}}$ 400–600 м²/г) ниже, чем у MCM-48 ($A_{\text{ВЕТ}}$ 800–1200 м²/г). Несомненно, что выбор активного металлического центра наделяет композиты большими возможностями:

1) композиты Fe@SiO₂ используют преимущества регулируемой структуры с большой удельной поверхностью и стабильностью и, хотя данные материалы показывают отличную адсорбцию, им еще предстоит пройти определенный путь для расширения применения в адсорбции красителей разной природы, сопряженной с гетерогенным катализом;

2) прогнозирование возможных структурных дефектов является хорошей возможностью для улучшения адсорбционных характеристик, поскольку их определение и количественная оценка важны в повышении адсорбционной способности, при этом сочетание результатов исследования и вычислительных методов также актуально для раскрытия механизмов образования дефектов;

3) регенерация и повторное использование вместе с магнитной сепарацией являются показателями для дальнейшего рассмотрения материалов в качестве усовершенствованных железосодержащих катализаторов на основе молекулярных сит.

Выводы

С использованием темплатного золь-гель метода получены комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы. Оптимальные условия жидкофазной адсорбции определены как комнатная температура (20 ± 1 °C), pH 9 и время контакта 40 мин. Максимальные значения адсорбционной емкости и эффективности удаления MB адсорбционными системами составляют 37,7–46,1 мг/г и 81–99 % соответственно. Из кинетических данных следует, что процесс адсорбции метиленового синего на MCM-48 и SBA-15 происходит в соответствии с кинетическим уравнением псевдотортого порядка. Фотокаталитическая активность у Fe@SBA-15 равно, как и относительное количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом положении, выше, чем у Fe@MCM-48. При этом удельные поверхности кремнеземного носителя SBA-15 ниже, чем у MCM-48.

Список источников

1. Verma P., Kuwahara Ya., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous *SBA-15* silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12. P. 11333–11363.
2. Chircov C., Spoială A., Păun C., Crăciun L., Ficăi D., Ficăi A., Andronescu E., Turculeț S.C. Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents // *Molecules*. 2020. Vol. 25 (17). P. 3814. doi.org/10.3390/molecules25173814.
3. Travaglini L., De Cola L. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles Using Bile Acids as Cosurfactants // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 4168–4175.
4. Thome A. G., Harms C., Roessner F. Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption // *Chem. Ing. Tech.* 2017. Vol. 89 (7). P. 944–948. doi:10.1002/cite.201600168.

References

1. Verma P., Kuwahara Ya., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous *SBA-15* silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, pp. 11333–11363.
2. Chircov C., Spoială A., Păun C., Crăciun L., Ficăi D., Ficăi A., Andronescu E., Turculeț S.C. Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 17, p. 3814. doi.org/10.3390/molecules25173814.
3. Travaglini L., De Cola L. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles Using Bile Acids as Cosurfactants. *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, pp. 4168–4175.
4. Thome A. G., Harms C., Roessner F. Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption. *Chem. Ing. Tech.*, 2017, vol. 89, no. 7, pp. 944–948. doi:10.1002/cite.201600168.

Информация об авторах

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

Т. Ф. Кузнецова — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией;

В. Г. Прозорович — старший научный сотрудник;

А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Kopysh — Junior Researcher, Postgraduate Student;

T. F. Kouznetsova — PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of the Laboratory;

V. G. Prozorovich — Senior Researcher;

A. I. Ivanets — Corresponding member NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 28.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 504.064.47
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА КАТОДА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Владислав Олегович Кордик¹, Юлия Васильевна Соколова², Денис Валерьевич Кузнецов³

^{1,3}Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

^{1,2}Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, Россия

¹wladislavk@mail.ru

²YulVasSokolova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9697>

³dk@misis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1021-8217>

Аннотация

Приведены результаты по получению активного материала катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов методами термической и ультразвуковой обработки. Проведено сравнение полученных порошков методами физико-химического анализа. Установлено, что термический метод является более эффективным по сравнению с ультразвуковой обработкой, т. к. позволяет получить в 4,5 раза больше активного материала катода с меньшим содержанием примесей. Выяснено, что термическая обработка позволяет получить отдельные частицы активного материала катода вместо агломератов частиц, соединенных поливинилиденфторидом, получаемых при ультразвуковом методе.

Ключевые слова:

отработанные литий-ионные аккумуляторы, активный материал катода, разделение, термическая обработка, ультразвуковая обработка, физико-химические свойства

Для цитирования:

Кордик В. О., Соколова Ю. В., Кузнецов Д. В. Получение активного материала катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010.

Original article

RECOVERY OF CATHODE ACTIVE MATERIAL FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

Vladislav O. Kordik¹, Yulia V. Sokolova², Denis V. Kuznetsov³

^{1,3}National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

^{1,2}The State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (JSC Giredmet), Moscow, Russia

¹wladislavk@mail.ru

²YulVasSokolova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9697>

³dk@misis.ru <https://orcid.org/0000-0003-1021-8217>

Abstract

The results of recovering cathode active material from spent lithium-ion batteries using thermal and ultrasonic treatment methods are presented. A comparative analysis of the obtained powders was carried out using physicochemical characterization techniques. It was established that the thermal treatment method is more effective than ultrasonic processing, as it yields 4.5 times more cathode active material with a lower level of impurities. It was also found that thermal treatment enables the recovery of individual cathode active material particles, in contrast to the ultrasonic method, which results in agglomerates of particles interconnected by polyvinylidene fluoride (PVDF).

Keywords:

spent lithium-ion batteries, cathode active material, separation, thermal treatment, ultrasonic treatment

For citation:

Kordik V. O., Sokolova Yu. V., Kuznetsov D. V. Recovery of Cathode Active Material from Spent Lithium-Ion Batteries // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.010.

Введение

Рециклинг отработанных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) приобретает все большую значимость в связи с ежегодным увеличением спроса на данный тип энергонакопителей, который

достигает 27 %. Сообщается, что к 2030 г. в мире появится около 1,4 тыс. т. отработанных ЛИА от электромобилей [1], которые как отходы второго класса опасности должны поступать на переработку.

Перед извлечением ценных компонентов (Li, Ni, Co) отработанные ЛИА проходят стадию предварительной обработки измельчением разряженных ячеек с получением «черной массы» или ручной разборкой аккумуляторов с получением катодной массы [2]. Первый способ является более простым, но при механическом измельчении затруднительно извлечение таких компонентов, как медь, алюминий и графит. Разделение составляющих ячейки на компоненты при ручном демонтаже решает данную проблему.

Катод является наиболее ценным составляющим ЛИА, поэтому целью данной работы была разработка эффективного метода получения активного материала катода (АМК) из отработанных литий-ионных аккумуляторов методами термической и ультразвуковой обработки.

Материалы и методы

Получение АМК включало в себя такие стадии, как разрядку отработанных ЛИА в растворе NaCl, ручной демонтаж ячейки, термическую или ультразвуковую обработку катодного материала и просеивание АМК через сито с размером ячеек 400 мкм. Использовали обрезки катодного материала размером 10 x 15 см. Термическая обработка проводилась в муфельной печи в воздушной атмосфере при следующих параметрах: скорость нагрева — 5 °С/мин; температура выдержки — 550 °С; время выдержки — 1 ч. Процесс разделения АМК ультразвуковой обработкой проводился при температуре 60 °С в течение 7 ч. Твердую и жидкую фазы разделяли фильтрованием на нутч-филтре. Расчет массовой доли элемента, перешедшего в раствор, рассчитывали по формуле:

$$w_{эл} = (c_{эл(р-р)} \cdot V_{р-ра}) / (c_{эл(р-р)} \cdot V_{р-ра} + w_{эл(АМК)} \cdot m_{АМК}), \quad (1)$$

где $c_{эл(р-р)}$ — концентрация элемента в растворе, г/л; $V_{р-ра}$ — объем раствора, л; $w_{эл(АМК)}$ — массовая доля элемента в АМК, %; $m_{АМК}$ — масса АМК, г.

Анализ химического состава АМК проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе Agilent Technologies 700 Series (США).

Размерные характеристики определялись методом лазерной дифракции на приборе Beckman Coulter LS 13 320. Погрешность измерений составляет 1 %.

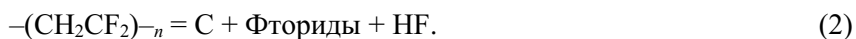
Исследование микроструктуры проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3SB. Управление им осуществлялось при помощи специального пакета программ в системе Windows. Для проведения исследования порошок АМК наносился на токопроводящий скотч, который размещается в рабочей камере прибора. После этого происходило вакуумирование системы. Съемка проводилась при увеличении образца до 50 тыс. раз.

Результаты

На рис. 1 представлен внешний вид алюминиевого токосъемника после отделения АМК ультразвуковой и термической обработкой.

Из рис. 1 видно, что после ультразвуковой обработки на алюминиевой фольге еще остается слой частиц АМК, в то время как после обжига токосъемник выглядит более очищенным.

Температура термической обработки, равная 550 °С, выбрана, исходя из данных термогравиметрического анализа, представленного в работе [3]. При данной температуре происходит удаление таких примесей, как органические растворители, связующее поливинилиденфторид (ПВДФ) и сажа. Разложение ПВДФ происходит по следующей реакции [4]:



В воздушной атмосфере возможно также образование газов CO и CO₂.

В табл. 1 представлено сравнение эффективности отделения АМК от алюминиевой фольги двумя методами.

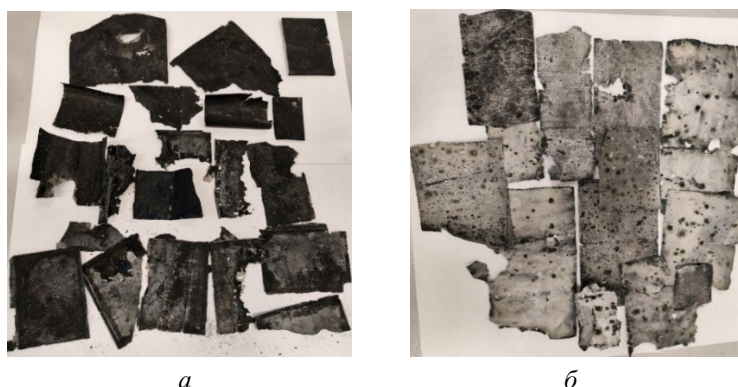


Рис. 1. Фотографии алюминиевого токосъемника после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

Таблица 1

Характеристики опытов по получению АМК

Тип обработки	Масса катода перед обработкой, г	Масса полученного порошка, г
Ультразвуковая	100	15,7
Термическая		70,0

Исходя из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, можно сделать вывод, что масса АМК примерно 4,5 раза выше с использованием термической обработки по сравнению с ультразвуковым методом.

Результаты анализа химического состава порошков АМК, полученных ультразвуковым и термическим методом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав АМК

Обработка	Массовая доля элементов, %							
	Li	Co	Ni	Mn	Al	Cu	Fe	P
Ультразвуковая	3,8	31,1	3,4	6,0	5,9	0,1	0,1	0,2
Термическая	4,6	38,1	6,0	7,0	0,3	0,1	<0,1	0,3

Содержание алюминия в АМК, полученном после ультразвуковой обработки, значительно превышает содержание этого элемента в порошке, полученным обжигом. Это означает, что ультразвуковые волны не только отделяют частицы АМК от алюминиевой фольги, но и отрывают мелкие частицы самого алюминия, из-за чего его содержание находится на уровне массовых долей основных компонентов смеси в виде Li, Co, Ni и Mn. Концентрации этих элементов в АМК, полученном при ультразвуковой обработке, заметно ниже по сравнению с продуктом термической обработки из-за растворимости солей этих элементов в растворе (табл. 3), а также концентрирования за счет частичного окисления графита.

Таблица 3

Содержание элементов в растворе после ультразвуковой обработки

Концентрация элемента, мг/л			
Li	Mn	Co	Ni
68,0	2,8	9,8	<0,1

Степень перехода элементов в раствор составила, масс. %: 12,34; 0,4; 0,2 для Li, Mn и Co соответственно.

Полученные данные позволяют заключить, что наиболее эффективным является способ термической обработки, позволяющий уменьшить содержание примесей и увеличить содержание лития в АМК. Другие методы отделения, такие как химический и физико-химический, имеют свои недостатки в виде большого расхода реактивов [5].

Данные по размерным характеристикам АМК представлены на рис. 2 и в табл. 4.

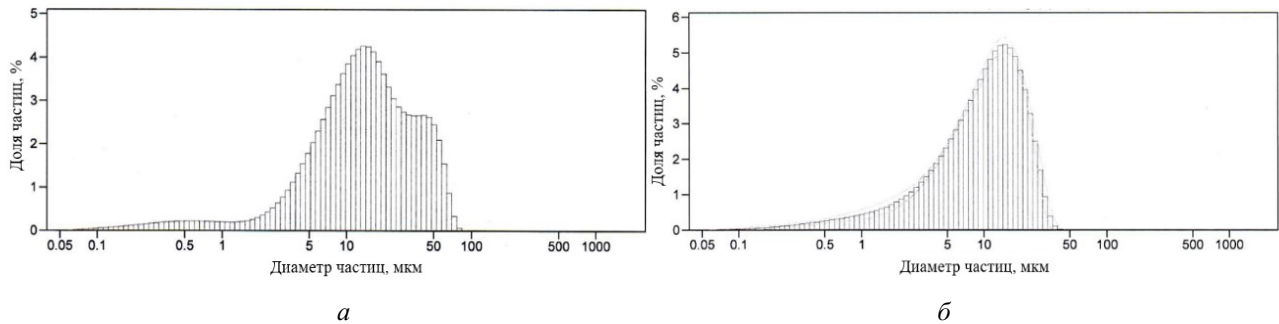


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц АМК по размерам после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

Таблица 4

Размерные характеристики частиц АМК

Вид обработки	Размерный диапазон, мкм	Средний размер, мкм
Ультразвуковая	0,1–83,9	18,9
Термическая	0,1–39,8	11,4

Распределение частиц АМК после ультразвуковой обработки имеет полимодальный характер, а после термической — одномодальный. При этом средний размер частиц порошка АМК после термической обработки примерно в 1,7 раз меньше, чем после ультразвуковой обработки, из-за разрушения связующего ПВДФ в результате термической обработки (температура разложения ПВДФ в воздушной атмосфере по данным работы [6] составляет от 360 до 550 °С). Также уменьшается верхняя граница размерного диапазона с 83,9 мкм после ультразвуковой обработки до 39,8 мкм после термической.

Микрофотографии АМК после двух видов обработки даны на рис. 3.

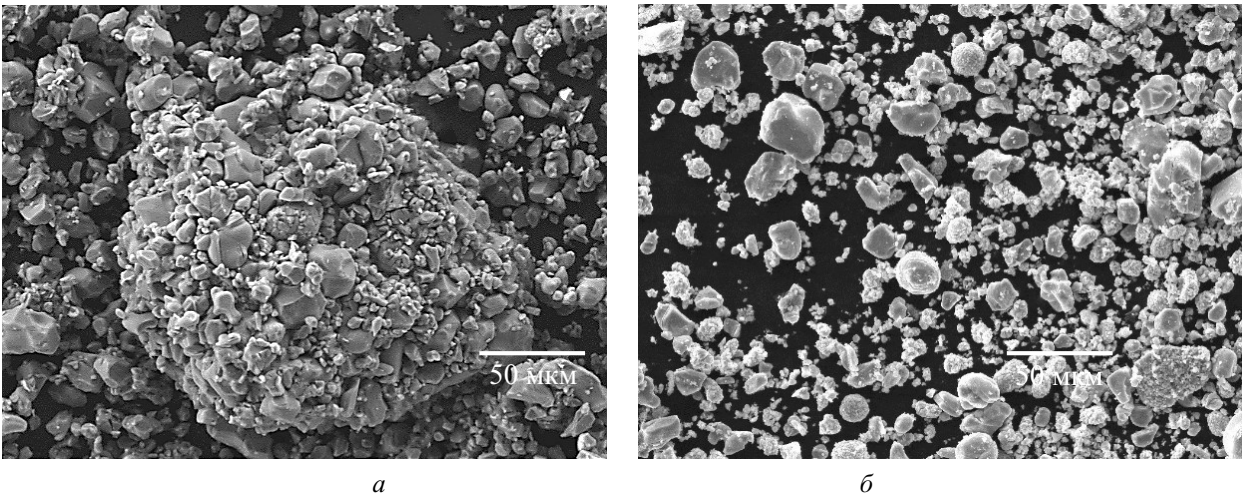


Рис. 3. Микрофотографии АМК после ультразвуковой (а) и термической (б) обработки

На данных микрофотографиях видно, что материал является полидисперсным и имеет неправильную осколочную форму. На рис. 3а присутствуют большие агрегаты частиц, соединенные прослойками из ПВДФ. Приведенные микрофотографии объясняют тот факт, что ультразвуковая обработка лишь частично отделяет порошок АМК от алюминиевой фольги, из-за чего слой порошка остается на фольге, а отделенные частицы представляют из себя агломераты. Также это является дополнительным подтверждением предположения о том, что ПВДФ приводит к появлению более крупной фракции, которая видна на рис. 2а. Отдельные частицы имеют форму, похожую на сферическую (рис. 3б).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что термическая обработка катода при 550 °С является более предпочтительным вариантом при получении АМК.

Выводы

Установлено, что выход активного материала катода при термической обработке катода из отработанных литий-ионных аккумуляторов в 4,5 раза выше по сравнению с использованием ультразвука.

Установлено, что активный материал катода, полученный методом термической обработки, обладает узким распределением по размерам частиц: максимальный размер достигает 39,8 мкм при среднем значении 11,4 мкм.

Список источников

1. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular [Электронный ресурс] // McKinsey & Company. URL: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular> (дата обращения: 24.06.2025).
2. Al-Asheh S., Aidan A., Allawi T., Hammoud F., Al Ali H., Al Khamiri M. Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. V. 26. P. 76–95.
3. Соколова Ю. В., Кордик В. О., Смирнов Д. И., Звонарева М. Е., Демидова Н. И. Исследование катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 238–243.
4. Hu Z., Zhu N., Wei X., Zhang S., Li F., Wu P., Chen Y. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries // *Journal of Environmental Management*. 2021. — V. 298. 113500.
5. Багаев С. И., Паршутто А. А., Смягликов И. П., Степанова-Паршутто Е. А., Климова Е. А., Кохнюк В. Н. Способы отделения катодного вещества от алюминиевой фольги литий-ионных аккумуляторов // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.* 2023. Т. 2. С 6–13.
6. Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K., Haselrieder W., Kwade A. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 108. P. 301–311.

References

1. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular // McKinsey & Company. Available at: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular> (accessed 24.06.2025).
2. Al-Asheh S., Aidan A., Allawi T., Hammoud F., Al Ali H., Al Khamiri M. Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: a review. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024, vol. 26, pp. 76–95.
3. Sokolova Yu. V., Kordik V. O., Smirnov D. I., Zvonareva M. E., Demidova N. I. Issledovanie katodnykh materialov otrabotannykh litij-ionnykh akkumulyatorov [Study of cathode materials of waste lithium-ion batteries]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, vol. 14, No. 2, pp. 238–243. (In Russ.).
4. Hu Z., Zhu N., Wei X., Zhang S., Li F., Wu P., Chen Y. Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries. *Journal of Environmental Management*, 2021, vol. 298, 113500.
5. Bahayeu S. I., Parshuto A. A., Smyaglikov I. P., Stepanova-Parshuto E. A., Klimova E. A., Kokhniuk V. N. Sposoby otdeleniya katodnogo veshchestva ot alyuminievoj fol'gi litij-ionnykh akkumulyatorov [Methods of separation of the cathode materials from Al-foil (current collectors) in lithium-ion batteries]. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: Sb. nauchnykh trudov* [Advanced methods and technologies of materials development and processing: Collection of scientific paper], 2023, vol. 2, pp. 6–13. (In Russ.).
6. Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K., Haselrieder W., Kwade A. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 108, pp. 301–311.

Информация об авторах

В. О. Кордик — аспирант, младший научный сотрудник;
Ю. В. Соколова — доктор технических наук, научный руководитель;
Д. В. Кузнецов — кандидат технических наук, заведующий кафедрой.

Information about the authors

V. O. Kordik — PhD Student, Junior Research Fellow;
Yu. V. Sokolova — Dr. Sc. (Engineering), Research Advisor;
D. V. Kuznetsov — PhD (Engineering), Head of Department.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ ИЗ НИЗКОКИСЛОТНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СИНЕРГЕТНЫМИ СМЕСЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С НИТРАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Елена Олеговна Королева¹, Екатерина Валерьевна Бояринцева², Сергей Илларионович Степанов³

^{1–3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

²boyarin_zavlab@mail.ru

³chao_step@mail.ru

Аннотация

Изучена экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония. Определены области синергетной экстракции и величина синергетного эффекта для смесей АС-Суанех 272 – ТОМАН, АС-Д2ЭГФК – ТОМАН, АС-РС88А – ТОМАН. Показана принципиальная возможность разделения РЗЭ по линии Tb/Gd смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН с коэффициентом разделения 2,7.

Ключевые слова:

гадолиний, тербий, жидкостная экстракция, фосфорорганические кислоты, нитрат метилтриоктиламмония

Финансирование:

работа выполнена при поддержке «Приоритета – 2030».

Для цитирования:

Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011.

Original article

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS OF THE MEDIUM-HEAVY GROUP FROM LOW-ACID NITRATE SOLUTIONS BY SYNERGISTIC MIXTURES OF ORGANOPHOSPHORUS ACIDS AND METHYLTRIOCTYLAMMONIUM NITRATE

Elena O. Koroleva¹, Ekaterina V. Boyarintseva², Sergey I. Stepanov³

^{1–3}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

²boyarin_zavlab@mail.ru

³chao_step@mail.ru

Abstract

Extraction of medium-heavy rare earth elements by mixtures of organophosphorus acids with methyltrioctylammonium nitrate was studied. The areas of synergistic extraction and quantity of the synergistic effect were determined for mixtures of AS-Cyanex 272 – TOMAN, AS-D2EHPA – TOMAN, AS-PC88A – TOMAN. The fundamental possibility of REE separation along the Tb/Gd line by a mixture of 0.45 M AC-D2EHPA – 0.05 M TOMAN with a separation factor of 2.7 was shown.

Keywords:

gadolinium, terbium, liquid-liquid extraction, organophosphorus acids, methyltrioctylammonium nitrate

Funding:

the work was carried out with the support of the Priority-2030.

For citation:

Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I. Separation of rare earth elements of the medium-heavy group from low-acid nitrate solutions by synergistic mixtures of organophosphorus acids and methyltrioctylammonium nitrate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011.

Введение

В настоящее время разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является ключевой задачей развития редкометалльной промышленности [1]. Одним из наиболее экономически эффективных методов разделения и концентрирования РЗЭ является жидкостная экстракция. Для разделения

среднетяжелой группы (СТГ) РЗЭ большое распространение получили фосфорорганические кислоты (ФОК): ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex272), а также моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) [2–4].

В последние годы возрос интерес к синергетным смесям для экстракции редкоземельных элементов. Большой интерес представляют смеси ФОК с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС), в частности, нитратом метилтриоктиламмония (ТОМАН). Фосфорорганические кислоты действуют как катионообменные экстрагенты, образуя устойчивые комплексы с РЗЭ. Введение ЧАС приводит к возникновению синергетного эффекта, что позволяет значительно увеличить коэффициенты распределения и разделения близких по свойствам редкоземельных элементов [5, 6]. Кроме того, добавка ТОМАН позволяет проводить экстракцию из менее кислых растворов, что снижает расход азотной кислоты и увеличивает срок службы оборудования.

Целью настоящей работы явилось исследование экстракционного разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония.

Результаты исследований

В настоящей работе использовали РЗЭ среднетяжелой группы (Gd_2O_3 , Tb_4O_7) квалификации «Ч». В качестве экстрагентов использовали индивидуальные соединения — нитрат метилтри-н-октиламмония (ТОМАН) общей формулой: $(C_8H_{17})_3CH_3NNO_3$ чистотой ~ 99 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д. И. Менделеева по оригинальной методике, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) — $(i-C_8H_{17}O)_2P(O)OH$, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) — $(C_{16}H_{34}O)PO_2H$ и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex272) — $C_{14}H_{32}P(O)OH$. Д2ЭГФК предварительно очищали [7]. Аммониевые соли (АС) ФОК готовили контактированием экстрагентов с водным раствором аммиака. В качестве разбавителя для экстрагентов использовали УВР с добавлением высокомолекулярных спиртов.

Экстракцию проводили при температуре 22 ± 2 °С и О:В = 1:1. Концентрацию экстрагентов варьировали от 0,05 М до 1 М. Концентрацию РЗЭ в индивидуальных водных растворах определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б, в смешанных растворах — методом ИСП-МС на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Для определения состава синергетных смесей для разделения по линии Gd/Tb был использован метод изомольных серий. В соответствии с этим методом была изучена экстракция РЗЭ растворами индивидуальных экстрагентов и их смесей различного состава (рис. 1).

Показано, что тербий извлекается в органическую фазу эффективнее, чем гадолиний. С ростом концентрации АС-Cyanex 272 увеличивается коэффициент распределения как для гадолиния, так и для тербия. Аналогичные данные были получены и при экстракции РЗЭ смесями АС-Д2ЭГФК – ТОМАН и АС-PC88A – ТОМАН.

На основе полученных данных были рассчитаны величина и положение синергетных эффектов (рис. 2).

Установлены следующие области синергетной экстракции: для тербия — от 0,05 М АС-Cyanex 272 – 0,95 М ТОМАН до 0,5 М АС-Cyanex 272 – 0,5 М ТОМАН ($S_{max} = 1,78$) и 0,65 М АС-Cyanex 272 – 0,35 М ТОМАН ($S_{max} = 1,35$). При экстракции АС-Cyanex 272 – ТОМАН для гадолиния наблюдается антагонистический эффект во всей области изменения составов экстрагента.

Аналогичные эксперименты были проведены для смесей экстрагентов АС-Д2ЭГФК – ТОМАН и АС-PC-88A – ТОМАН. Установлено, что области синергетной экстракции: для гадолиния — 0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН ($S_{max} = 1,08$), для тербия — 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН ($S_{max} = 1,19$). При экстракции смесями ТОМАН – АС-PC-88a наблюдается антагонистический эффект во всей области изменения составов смеси как для Gd, так и для Tb.

Была изучена экстракция РЗЭ из смешанных нитратных растворов синергетными смесями экстрагентов. В органическую фазу лучше экстрагируется элемент тяжелой группы (Tb). При экстракции смесью 0,9 М ТОМАН – 0,1 М АС-Cyanex 272 наибольший коэффициент разделения достигается

при мольном отношении Gd:Tb = 1:1 и составляет $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 1,39$. С ростом концентрации тербия коэффициенты разделения по линии Tb/Gd снижаются. При экстракции 0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 1,9$, а при экстракции смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН — $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 2,7$.

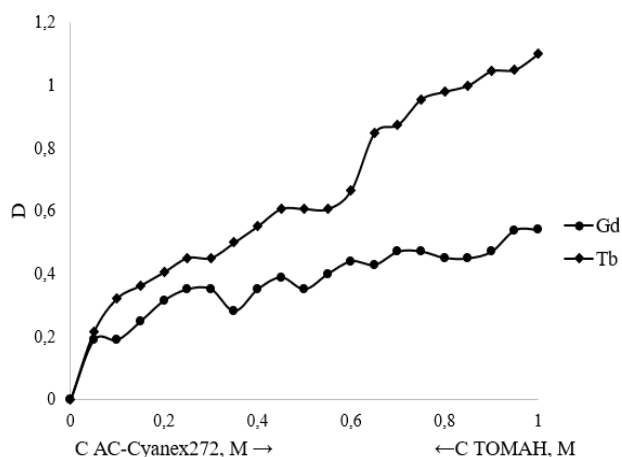


Рис. 1. Зависимость D_{Gd} , D_{Tb} от состава изомольных смесей ТОМАН — АС-Суанех272 при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $C(\text{HNO}_3) = 0,1$ М

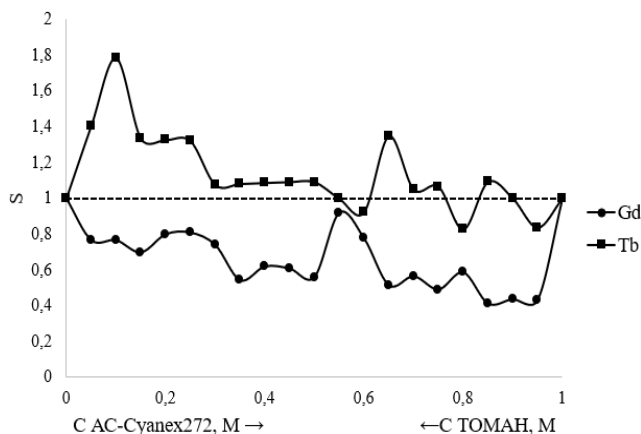


Рис. 2. Зависимость S_{Gd} , S_{Tb} от состава изомольных смесей ТОМАН – АС-Суанех272 при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $C(\text{HNO}_3) = 0,1$ М

Выводы

Изучена экстракция гадолиния и тербия смесями экстрагентов: АС-Суанех 272 – ТОМАН, АС-Д2ЭГФК – ТОМАН, АС-PC88А – ТОМАН. Установлены области синергетной экстракции для различных смесей экстрагентов. Максимальный синергетный эффект наблюдается для смеси 0,1 М АС-Суанех 272 – 0,9 М ТОМАН ($S_{\text{max}} = 1,78$). Исследовано разделение РЗЭ из смешанных нитратных низкокислотных растворов. Наибольший коэффициент разделения наблюдается при экстракции смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН и составляет $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 2,7$.

Список источников

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10, 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
2. Morais C. A., Ciminelli V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73, 3–4. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>
3. Mohammadi M., Forsberg K., Kloo L., et al. // Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHFA and EHFA // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 156. P. 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.004>
4. Wu D.; Zhang Q.; Bao B. Synergistic effects in extraction and separation of praseodymium(III) and neodymium(III) with 8-hydroxyquinoline in the presence of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 6320–6325. <https://doi.org/10.1021/ie070098r>
5. Belova V. V., Khol'kin A. I. The Use of Mixtures of Extractants for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements // *Theor Found Chem Eng.* 2024. V. 58. P. 432–437. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700714>
6. Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Разделение РЗЭ среднетяжелой группы из нитратных растворов синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология: сб. мат-лов Всерос. науч.-технич. конф. Тула: Аквариус, 2022. С. 272–279.
7. Дедов В. Б., Калиниченко Б. С., Трухляев П. С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. 1977. 24 с.

References

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10, 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
2. Morais C. A., Ciminelli V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73, 3–4. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>

3. Mohammadi M., Forsberg K., Kloo L. et al. // Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA // Hydrometallurgy. 2015. V. 156. P. 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.004>
4. Wu D.; Zhang Q.; Bao B. Synergistic effects in extraction and separation of praseodymium(III) and neodymium(III) with 8-hydroxyquinoline in the presence of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 6320–6325. <https://doi.org/10.1021/ie070098r>
5. Belova V. V., Khol'kin A. I. The Use of Mixtures of Extractants for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements // Theor Found Chem Eng. 2024. V. 58. P. 432–437. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700714>
6. Koroleva E. O., Bojarinceva E. V., Stepanov S. I. Razdelenie RZE srednetjazheloj gruppy iz nitratnyh rastvorov sinergetnymi smesjami nitrata metiltri-n-oktilammonija i ammonievoj soli di-2-jetilgeksilfosfornoj kisloty. [Separation of medium-heavy REE from nitrate solutions using synergistic mixtures of methyltri-n-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid]. *PROBLEMYNAUKI. HIMIJa, HIMIchESKAJa TEHNOLOGIJa I JeKOLOGIJa. Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii*. [PROBLEMS OF SCIENCE. CHEMISTRY, CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY. Collection of materials of the All-Russian scientific and technical conference]. Tula. 2022. Izdatel'stvo: Akvarius. P. 272–279. (In Russ.).
7. Dedov V. B., Kalinichenko B. S., Truhljaev P. S. et al. Novyj jeffektivnyj metod ochistki di-2-jetilgeksilovogo jefira ortofosfornoj kisloty (D2EGFK) [A new efficient method for purification of di-2-ethylhexyl ester of orthophosphoric acid (D2EHPA)]. *Preprint Instituta atomnoj jenerгии im. I. V. Kurchatova* [Preprint of the Kurchatov Institute of Atomic Energy]. 1977. 24 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. О. Королева — аспирант;

Е. В. Бояринцева — заведующий лабораторией;

С. И. Степанов — доктор химических наук, заведующий кафедрой.

Information about the authors

E. O. Koroleva — Graduate Student;

E. V. Boyarintseva — Head of the laboratory;

S. I. Stepanov — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 546.64:546.831.4:54-36:53.091
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.012

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИРКОНАТА ИТТРИЯ И КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Олег Алексеевич Кузьменков¹, Ольга Борисовна Щербина²,
Вадим Викторович Ефремов³, Александр Михайлович Калинин⁴**

^{1, 2, 4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

³Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук,
Апатиты, Россия

¹o.kuzmenkov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7646-2058>

²o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

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

⁴a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

Аннотация

Изучены процессы, протекающие в ходе синтеза цирконата иттрия с использованием механоактивированного прекурсора, полученного методом соосаждения гидроксидов. Механоактивация прекурсора проводилась в планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин. С помощью рентгенофазового анализа показано, что после прокаливании прекурсоров образуется монофазный $Y_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита, размеры кристаллитов которого лежат в нанометровом диапазоне. Удельная поверхность прокаленных механоактивированных порошков в несколько раз превосходит аналогичный показатель для порошков, полученных без применения механоактивации. Из порошков цирконата иттрия были изготовлены керамические образцы методом электроискрового спекания. Выяснено, что после спекания керамика также является нанокристаллической, а механические свойства (микротвердость и модуль Юнга) керамики, полученной на основе механоактивированных порошков, превосходят аналогичные показатели керамики, спеченной из немеханоактивированного порошка.

Ключевые слова:

цирконат иттрия, соосаждение гидроксидов, механоактивация, нанокристаллическое состояние, электроискровое спекание

Благодарности:

авторы благодарят Д. В. Дудину и М. А. Есикова (Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск) за помощь в получении керамики методом ЭИС.

Финансирование:

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

Для цитирования:

Кузьменков О. А., Щербина О. Б., Ефремов В. В., Калинин А. М. Влияние механоактивации прекурсора на характеристики цирконата иттрия и керамики на его основе // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 72–74. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.012.

Original article

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION OF THE PRECURSOR ON THE CHARACTERISTICS OF YTTRIUM ZIRCONATE AND CERAMICS BASED ON IT

Oleg A. Kuzmenkov¹, Olga B. Shcherbina², Vadim V. Efremov³, Alexandr M. Kalinkin⁴

^{1, 2, 4}Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

³Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy
of Sciences, Apatity, Russia

¹o.kuzmenkov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7646-2058>

²o.shcherbina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

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

⁴a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

Abstract

The processes occurring during the synthesis of yttrium zirconate using a mechanoactivated precursor obtained by the coprecipitation of hydroxides have been studied. The mechanoactivation of the precursor was carried out in an AGO-2 planetary mill at a centrifugal factor of 20 g for 30 minutes. X-ray phase analysis revealed that after calcination of the precursors, a single-phase $Y_2Zr_2O_7$ with a fluorite structure is formed, with crystallite sizes in the nanometer range. The specific surface area of the calcined mechanoactivated powders is several times higher than that of powders obtained without mechanoactivation. Ceramic samples were fabricated from yttrium zirconate powders using spark plasma sintering. It was found that after sintering, the ceramics remain nanocrystalline, and the mechanical properties (microhardness and Young's modulus) of the ceramics produced from mechanoactivated powders exceed those of the ceramics sintered from non-mechanoactivated powder.

Keywords:

yttrium zirconate, coprecipitation of hydroxides, mechanical activation, nanocrystalline state, spark plasma sintering

Acknowledgments:

the authors thank D. V. Dudina and M. A. Yesikov (M. A. Lavrentiev Institute of Hydrodynamics SB RAS, Novosibirsk) for assistance in obtaining ceramics using the EIS method.

Funding:

state assignment on the topic of research and development No. FMEZ-2025-0059.

For citation:

Kuzmenkov O. A., Shcherbina O. B., Efremov V. V., Kalinkin A. M. Influence of mechanical activation of the precursor on the characteristics of yttrium zirconate and ceramics based on it // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 72–74. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.012.

В последние десятилетия у исследователей значительно возрос интерес к изучению цирконатов редкоземельных элементов $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Re — редкоземельный элемент) благодаря их уникальной структуре и широкому спектру потенциальных применений. Эти соединения перспективны для использования в качестве термобарьерных покрытий, компонентов твердооксидных топливных элементов, диэлектрических материалов, а также матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Параллельно с изучением самих цирконатов, активно разрабатываются методы синтеза нанокристаллической керамики на их основе. По сравнению с традиционной микрокристаллической керамикой, нанокристаллические материалы обладают повышенной радиационной стойкостью, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью [1–4].

В данном исследовании $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ был синтезирован на основе прекурсора, полученного методом соосаждения гидроксидов с применением предварительной механоактивации (МА). Прекурсор готовили обратным осаждением, добавляя объединенный раствор нитрата иттрия и оксихлорида циркония к раствору аммиака. МА прекурсора проводили в планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин в воздушной атмосфере с использованием стальных барабанов со вкладышами из диоксида циркония и шарами, диаметром 7 мм, также изготовленных из ZrO_2 . Для получения конечного продукта прекурсоры прокаливали в течение 3 ч при различных температурах в интервале 600–1300 °С. Электроискровое спекание (ЭИС) непрокаленных образцов проводилось на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония). Спекание проводилось при 1300 °С и 40 МПа, выдержка составляла 5 мин.

Показано, что порошки в ходе их приготовления и при МА карбонизируются за счет взаимодействия с атмосферным CO_2 . Согласно данным комплексного термического анализа и ИК-спектроскопии полная декарбонизация образцов происходит после прокаливания в течение 3 ч при 1100 °С. Продуктом термообработки образцов в диапазоне от 600 до 1300 °С в течение 3 ч по данным рентгенофазового анализа является монофазный $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с флюоритовой структурой.

При сравнении рентгенограмм образцов, синтезированных из прекурсоров при одинаковых температурах, наблюдается, что предварительная МА прекурсора способствует более интенсивной кристаллизации цирконата иттрия. Размеры областей когерентного рассеивания образующихся кристаллитов как исходных порошков, так и порошков после МА, закономерно возрастают с увеличением температуры прокаливания, изменяясь в интервале от 5 до 50 нм. Важно отметить, что предварительная МА положительно влияет на удельную поверхность порошков. Так, значения $S_{\text{уд}}$ образцов, полученных с применением МА, в 3–5 раз превышают аналогичный параметр для немеханоактивированных порошков.

Полученные результаты согласуются с данными растровой электронной микроскопии. Исследование керамических образцов, полученных методом ЭИС из описанных выше прекурсоров, показало, что керамика является нанокристаллической, а ее относительная плотность достигает 96,6 %. На отдельных участках поверхности керамики, полученной из порошков без МА, наблюдаются крупные зерна. В то же время керамика, спеченная из предварительно механоактивированных порошков, обладает более плотной и однородной микроструктурой без крупных зерен. Механические испытания выявили, что керамика на основе механоактивированных порошков превосходит по свойствам образцы без МА: микротвердость увеличивается на 78 %, а модуль Юнга — на 23 %.

Список источников

1. Kong L., Karatchevtseva I., Gregg D. J., Blackford M. G., Holmes R., Triani G. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. Issues 15–16. P. 3273–3285.
2. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 813. P. 152221.
3. Li W., Zhang K., Xie D., Deng T., Luo B., Zhang H., Huang X. Characterizations of vacuum sintered $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics using combustion synthesized nanopowder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. Issue 4. P. 1665–1670.
4. Yang Y., Huang Z., Shi C., Duan J., Cheng G., Wang H., Wu D., Qi J., Lu T. Liquid-solid-solution synthesis of ultrafine $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles with yield enhancement // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. Issue 1. P. 1216–1219.

References

1. Kong L., Karatchevtseva I., Gregg D. J., Blackford M. G., Holmes R., Triani G. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *J. Eur. Soc.*, 2013, Vol. 33, Issue 15–16, pp. 3273–3285.
2. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2020, Vol. 813, pp. 152221.
3. Li W., Zhang K., Xie D., Deng T., Luo B., Zhang H., Huang X. Characterizations of vacuum sintered $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics using combustion synthesized nanopowder. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, Vol. 40, Issue 4, pp. 1665–1670.
4. Yang Y., Huang Z., Shi C., Duan J., Cheng G., Wang H., Wu D., Qi J., Lu T. Liquid-solid-solution synthesis of ultrafine $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles with yield enhancement. *Ceram. Int.*, 2020, Vol. 46, Issue 1, pp. 1216–1219.

Информация об авторах

О. А. Кузьменков — аспирант, инженер-исследователь;

О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

В. В. Ефремов — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе;

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

Information about the authors

O. A. Kuzmenkov — Postgraduate Student, Research Engineer;

O. B. Shcherbina — PhD (Engineering), Leading Researcher;

V. V. Efremov — PhD (Engineering), Deputy Director for Research;

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

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК: 666.112.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИКВИРОВАВШИХ ДВУЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Майя Кирилловна Лаврова¹, Марина Юрьевна Конон², Ирина Николаевна Анфимова³

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

^{1–3}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

¹may.lavrova@mail.ru

²marina-konon@mail.ru

³anfimova-i@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе изучены электрические свойства (энергия активации электропроводности, логарифм сопротивления и температура TK_{100}) методом измерения электропроводности при нагревании двухфазных и однофазных стекол системы $Na_2O - K_2O - B_2O_3 - SiO_2$, содержащих от 2 до 10 мол. % щелочных оксидов. Показано, что состав материала и тип его ликвационной структуры являются определяющими факторами в изменении этих параметров. Установлено отсутствие полищелочного эффекта и его влияния на свойства исследованных стекол.

Ключевые слова:

боросиликатное стекло, оксид натрия, оксид калия, электропроводность, полищелочной эффект

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС на 2025–2027 гг. (номер государственной регистрации №1024030700034-2-1.4.3, Тематика 3).

Для цитирования:

Лаврова М. К., Конон М. Ю., Анфимова И. Н. Электрические свойства ликвировавших двухщелочных боросиликатных стекол // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 75–80. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013.

Original article

ELECTRICAL PROPERTIES OF LIQUATED DIALKALI BOROSILICATE GLASSES

Maya K. Lavrova¹, Marina Yu. Konon², Irina N. Anfimova³

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

^{1–3}Institute of Silicate Chemistry (Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute of the National Research Centre “Kurchatov Institute”), Saint-Petersburg, Russia

¹may.lavrova@mail.ru

²marina-konon@mail.ru

³anfimova-i@mail.ru

Abstract

In this work, the electrical properties (activation energy of electric conductivity, electrical resistance logarithm and temperature TK_{100}) were studied by measuring the electrical conductivity when heating single phase and phase-separated glasses of the $Na_2O - K_2O - B_2O_3 - SiO_2$ system containing from 2 to 10 mol % of alkali oxides. It is shown that the composition of the material and the type of the phase-separated morphology are crucial factors in changing these parameters. The absence of the mixed alkali effect and its influence on the properties of the examined glass was established.

Keywords:

borosilicate glass, sodium oxide, potassium oxide, electroconductivity, mixed alkali effect

Funding:

the work was carried out within the framework of the state assignment of the Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” — PNPI-ICS for 2025-2027 (state registration number No. 1024030700034-2-1.4.3, Subject 3).

For citation:

Lavrova M. K., Konon M. Yu., Anfimova I. N. Electrical properties of liquated dialkali borosilicate glasses // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 75–80. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.013.

Введение

Пористые стекла (ПС) на основе оксидных стекол боросиликатной (БС) системы представляют интерес для получения композиционных материалов с различными свойствами [1–2]. Они представляют собой кремнеземный каркас, получаемый в ходе кислотного травления щелочноборатной, химически нестойкой фазы, наличие которой обусловлено явлением метастабильной ликвации [3]. Долгое время стекла натриевой БС используют для получения ПС. Введение в состав дополнительного щелочного оксида делает возможным

создание аналогичных двухфазных материалов, снижая технологические параметры их синтеза [4, 5]. Между тем представляется интересным изучение их транспортных свойств (электропроводности, химической устойчивости) и влияния на них полищелочного эффекта (ПЩЭ) [6–8] и фазового разделения. Целью настоящей работы являлось исследование электропроводности двухфазных и однофазных стекол натриевокалиевоборосиликатной (НКБС) системы при нагревании.

Материалы и методы

Объектами являются стекла следующих составов: $(6-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $x = (0 \div 6)$ мол. % (серия 6/60) и $y(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-(40-2y)\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, где $y = 2, 3, 4, 5$ мол. % (серия Р60). Синтез и изучение структуры двухфазных стекол ранее проведено в работе [4]. Стекла в серии 6/60 обладают ликвационной структурой со взаимопроникающими каналами (двухкаркасной), а в серии Р60 — двухкаркасной и капельно-канальной в зависимости от y . Получение однофазных стекол серий 6/60-П и Р60-П осуществлялось изотермической выдержкой отожженных образцов при температуре выше температуры ликвации (790°C , 8 мин) согласно работе [3], при которой происходит смешение фаз и достигается однофазная структура.

Определение удельного объемного сопротивления (ρ) в температурном интервале $(100 \div 400)^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ проводилось с помощью тераомметра ЕБ-13М в измерительной ячейке с графитовыми электродами [6]. В качестве образцов использовались плоскопараллельные пластины стекла с размерами $(8 \times 6 \times 4)$ мм³. На поверхность стекол нанесен слой графита. В работе определены: энергия активации электропроводности (E_a) с погрешностью $\pm 0,09$ эВ, логарифм сопротивления при 300°C $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ (погрешность — $\pm 0,17$ Ом·см) и температуры TK_{100} (погрешность — $\pm 15,2^\circ\text{C}$). Полученные значения были сравнены с литературными данными для стекол серий $25(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 13\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 62\text{SiO}_2$ (серия 25/62) и $8(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 32\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ (серия 8/60) [5, 7].

Результаты исследований

Состав всех НКБС, а также рассчитанные величины E_a , TK_{100} представлены в табл.

Таблица

Составы стекол (мол. %) и их электрические характеристики

Серия	Состав, мол. %				E_a , эВ	TK_{100} , °C
	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂		
6/60	6	0	34	60	1,15	306,9
	4	2			1,02	328,1
	3	3			1,04	327,6
	2	4			1,01	333,8
	0	6			1,04	332,4
Р60	2	2	36	60	0,99	333,4
	3	3	34		1,04	327,6
	4	4	32		1,06	319,3
	5	5	30		1,05	316,9
8/60	8	0	32	60	1,03	283,8
	6	2			1,09	353,6
	4	4			1,54	392,8
	2	6			1,11	445,5
	0	8			1,42	443,2
25/62	0	25	13	62	1,50	476,4
	5	20			1,72	582,1
	15	10			2,02	783,2
	20	5			1,90	769,1
	25	0			1,56	569,8
6/60-П	6	0	34	60	1,30	319,9
6/60-П	4	2	34	60	1,06	316,0
	3	3			1,06	302,9
	2	4			1,15	326,3
	0	6			1,01	326,0
Р60-П	2	2	36	60	1,05	331,0
	3	3	34		1,06	302,9
	5	5	30		1,05	310,0

Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от молярного соотношения щелочных оксидов $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол 25/62, 8/60 и 6/60 изображены на рис. 1. Вид верхней кривой соответствует изменению свойств однофазных стекломатериалов с ПЩЭ, на что также указывают экстремальные значения E_a и TK_{100} при $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,6$ (табл.). Электрические характеристики остальных серий меняются в пределах погрешностей, за исключением энергии активации стекол 8/60 с максимумом при равном содержании щелочных оксидов. У серии Р60 можно наблюдать незначительный спад сопротивления (рис. 2) и температуры TK_{100} при увеличении суммарной доли проводящих ионов и уменьшении концентрации B_2O_3 , что сопровождается изменением типа ликвационной структуры. Изменение энергии активации при этом имеет противоположный характер (табл.).

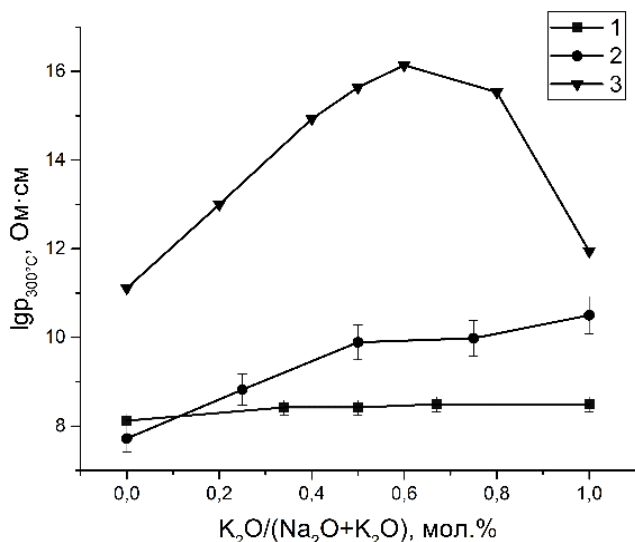


Рис. 1. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — 8/60 [6]; 3 — 25/62 [8]

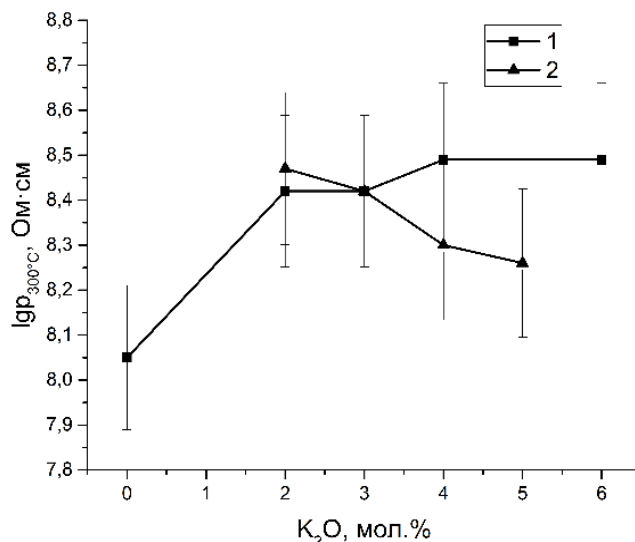


Рис. 2. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения мол. % K_2O для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — Р6/60

Электрические свойства двухфазных и однофазных стекол серий 6/60 и Р60 изменяются в пределах погрешности (табл., рис. 3, 4), однако у образцов из серий 6/60-П и Р60-П можно наблюдать исключительно низкое значение $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$, когда концентрации Na_2O и K_2O достигают значения 3 мол. %.

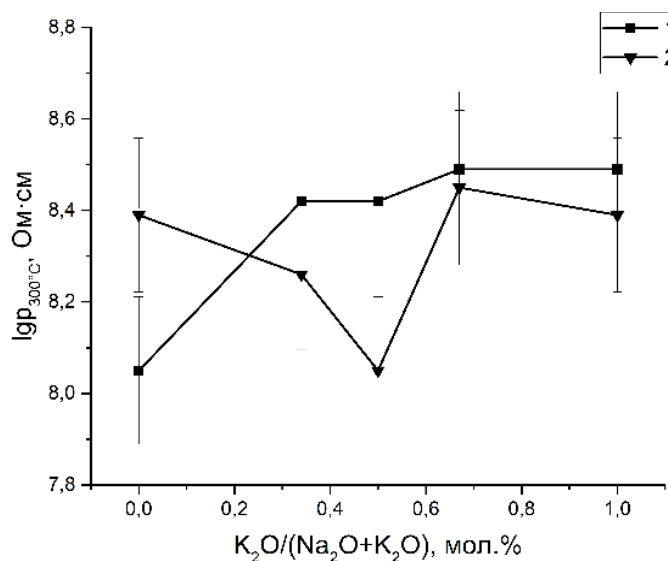


Рис. 3. Зависимости $\lg \rho_{300^\circ\text{C}}$ от изменения молярного соотношения $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для стекол серий: 1 — 6/60; 2 — 6/60-П

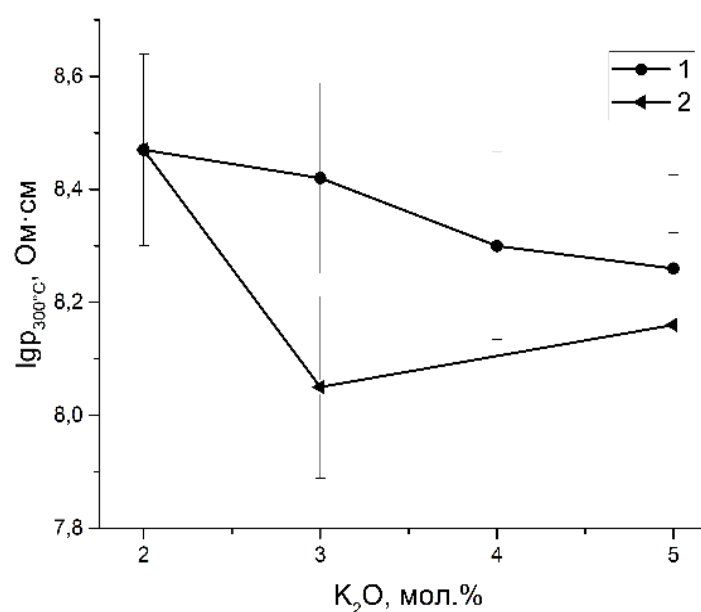


Рис. 4. Зависимости $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ от изменения мол. % K_2O для стекол серий: 1 — Р60; 2 — Р60-П

Обсуждение полученных результатов

Характер изменения свойств исследованных двухфазных стекол отличается от такового для стекол с установленным для них ПЩЭ. Стекла серии 6/60 имеют двухкарасную структуру [4], поэтому $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$, E_a и TK_{100} изменяются незначительно при смене одного токопроводящего иона на другой. В разрезе 8/60 при увеличении $K_2O/(Na_2O + K_2O)$ меняется структура стекол с двухкарасной на капельно-матричную [5], что также отражается на исследованных параметрах. Ликвация может быть основным фактором при изменении свойств стекол, хотя может и препятствовать влиянию ПЩЭ. Если в двухфазных стеклах ток проводится исключительно по ликвационным каналам и каплям, то в однофазных — по всему объему стекол за счет свободного распределения проводящих ионов. Таким образом, можно ожидать снижения сопротивления и энергии активации. Напротив, эти величины меняются в пределах погрешности (табл.), за исключением минимального значения $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ у однофазного стекла при $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,5$ (рис. 3). Представляется трудным объяснить наблюдаемый факт присутствием ПЩЭ, поскольку явление должно приводить к максимуму электросопротивления [6, 7]. К тому же, известно, что этот эффект не проявляется в составах с суммарной концентрацией щелочных оксидов менее 9 % [7, 9]. Таким образом, накопление равного содержания ионов натрия и калия не препятствует их миграции и снижает $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$, поскольку катионы во всем объеме однофазного стекла движутся по вакантным местам, оставленным ионом того же или большего размера [6]. Увеличение суммарного содержания щелочных оксидов в серии Р60 сопровождается сужением ликвационных каналов [4], при этом уменьшаются параметры электрических свойств (табл.). Противоположный характер изменения $lgr_{300\text{ }^{\circ}C}$ (рис. 2) обусловлен увеличением доли щелочных ионов и снижением концентрации B_2O_3 . Свойства однофазных и двухфазных стекол в разрезе Р60 изменяются аналогично разрезу 6/60. Температура TK_{100} (табл.) показывает, в какой температурной области электрическое сопротивление материала достигнет 10^8 Ом·см [10]. Эта техническая характеристика может применяться для оценки изоляционных свойств стекол. Параметр увеличивается, как и логарифм сопротивления, при последовательной замене Na_2O на K_2O в серии 6/60 и обуславливает повышение изоляционных свойств, а при увеличении суммарного содержания щелочных оксидов, наоборот, снижается.

Выводы

Изучена электропроводность однофазных и двухфазных стекол серий 6/60 и Р60, а также получены параметры энергии активации электропроводности, логарифма сопротивления и температуры TK_{100} . При сравнительном анализе полученных данных с имеющимися в литературе выявлено, что электрические свойства исследованных материалов меняются вследствие модификации составов и смены типа ликвационной структуры. Установлено отсутствие ПЩЭ и его влияния на свойства стекол. Рассчитаны и использованы значения технологического параметра TK_{100} для исследования изоляционных характеристик. При смене оксида натрия на оксид калия в разрезе 6/60 эта температура повышается незначительно, как и электросопротивление. Увеличение суммарного содержания щелочных оксидов в серии Р60 приводит к уменьшению TK_{100} и, следовательно, изоляционных свойств материалов.

Список источников

1. Enke D. Porous glasses in the 21st century — a short review / D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger // *Microporous and Mesoporous Materials*. — Vol. 60. — 2003. — Vol. 60. — pp. 19–30.
2. Lopez J. A. R. Infrared and Raman Spectra of Nanoporous SiO₂ Matrix Filled with BaTiO₃ Nanoparticles / J. A. R. Lopez, L. M. A. Silva, N. A. Emelianov, L. N. Korotkov // *Key Engineering Materials*. — 2020. — Vol. 834. — pp. 110–114.
3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин [и др.]; под ред. Б. Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.
4. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2016. 139 с.
5. Пшенко О. А. Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультiferроиков на их основе: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2017. 212 с.
6. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла (Область слабых полей) / О. В. Мазурин. Л.: ЛТИ, 1962. 161 с.
7. Мюллер Р. Л. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол / Р. Л. Мюллер, А. А. Пронкин // *Химия твердого тела*: сб. ст. / отв. редактор З. У. Борисова. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1965. С. 134–145.
8. Пронкин А. А. Электропроводность стекол системы $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ / А. А. Пронкин, В. Е. Коган // *Физика и химия стекла*. 1988. Т. 14, № 3. С. 408–412.
9. Никулин В. Х. Зависимость электросопротивления малощелочных боросиликатных стекол от их состава / В. Х. Никулин, В. Н. Сигаев, Р. И. Айнетдинова [и др.] // *Физ. и хим. стекла*. 1986. Т. 12, № 1. С. 37–41.
10. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. Л.: Химия, 1974. 352 с.

References

1. Enke D., Janowski F., Schweiger W. Porous glasses in the 21st century — a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, Vol. 60, pp. 19–30.
2. Lopez J. A. R., Silva L. M. A., Emelianov N. A., Korotkov L. N. Infrared and Raman Spectra of Nanoporous SiO₂ Matrix Filled with BaTiO₃ Nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 2020, Vol. 834, pp. 110–114.
3. Masurin O. V., Roskova G. P., Averyanov V. I., Antropova T. V. *Dvuhfaznye stekla: struktura, svoystva, primeneniye* [Two-phase glasses: structure, properties, application]. Leningrad, Nauka, 1991, 276 p. (In Russ.).
4. Konon M. Yu. *Fazovoe razdeleniye i fiziko-khimicheskiye svoystva stekol sistemy Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃*. Diss. kand. him. nauk. [Phase separation and physical-chemical properties of the glass Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ system. PhD (Chemistry) diss.]. Saint-Petersburg, 2016, 139 p. (In Russ.).
5. Pshenko O. A. *Sintez, struktura i svoystva dielektricheskikh i ferromagnitnykh poristyykh stekol i kompozitov so svoystvami segnetoelektrikov i mul'tiferroikov na ih osnove*. Diss. kand. him. nauk. [Synthesis, structure and properties of dielectric and ferromagnetic porous glasses and composites with the properties of ferroelectrics and multiferroic based on them. PhD (Chemistry) diss.]. Saint-Petersburg, 2017, 212 p. (In Russ.).
6. Mazurin O. V. *Elektricheskiye svoystva stekla (Oblast' slabyykh poley)* [Electrical properties of glass (Weak field area)]. Leningrad, LTI, 1962, 161 p. (In Russ.).
7. Myuller R. L., Pronkin A. A. *Polishchelochnoy effekt u borosilikatnykh stekol* [Mixed alkali effect in borosilicate glass]. *Himiya tverdogo tela: sbornik statej* [Solid state chemistry: collection of articles], Leningrad, Izd-vo Leningradskogo un-ta [Leningrad University Publishing House], 1965, pp. 134–145 (In Russ.).
8. Pronkin A. A., Kogan V. E. *Elektroprovodnost' stekol sistemy $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$* [Electrical conductivity of the glass of $x(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1988, Vol. 14, No.3, pp. 408–412 (In Russ.).

9. Nikulin V. H., Sigaev V. N., Ajnetdinova R. I., SHashkov A. Yu., Viktorova A. S. *Zavisimost' elektrosoprotivleniya maloshchelochnyh borosilikatnyh stekol ot ih sostava* [Dependence of the electrical resistance of small borosilicate glasses on their composition]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 1986, Vol. 12, No. 1, pp. 37–41 (In Russ.).
10. Appen A. A. *Himiya stekla* [Chemistry of glass]. Leningrad, Himiya, 1974, 352 p. (In Russ.).

Информация об авторах

М. К. Лаврова — студент;

М. Ю. Конон — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

И. Н. Анфимова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. K. Lavrova — Student;

M. Yu. Konon — PhD (Chemistry), Leading Researcher;

I. N. Anfimova — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья

УДК 544.6.018.47-036.5

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014

РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ И КОНВЕРСИИ CO₂

**Захар Алексеевич Маркин¹, Анна Андреевна Головачева²,
Ольга Викторовна Казарина³, Андрей Владимирович Воротынцев⁴**

¹⁻⁴Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^{2,3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

²a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

³olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

⁴an.vorotyntsev@ichem.unn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5447-5296>

Аннотация

Получены новые ионные системы на основе холиноподобных соединений и глицерина. Исследованные системы показали свою эффективность при улавливании аммиака и диоксида углерода, а также конверсии последнего в циклические карбонаты по реакции циклоприсоединения к оксидам олефинов. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке абсорбционно-каталитических систем.

Ключевые слова:

диоксид углерода, ионные растворители, каталитическая конверсия CO₂, абсорбция

Финансирование:

работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет–2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования:

Маркин З. А., Головачева А. А., Казарина О. В., Воротынцев А. В. Разработка многофункциональных ионных систем для улавливания и конверсии CO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014.

Original article

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL IONIC SYSTEMS FOR CO₂ CAPTURE AND CONVERSION

Zakhar A. Markin¹, Anna A. Golovacheva², Olga V. Kazarina³, Andrey V. Vorotyntsev⁴

¹⁻⁴National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

^{2,3}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹zakharmara@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0542-0824>

²a.golovachiova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0620-0743>

³olga_kazarina@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4841-2739>

⁴an.vorotyntsev@ichem.unn.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5447-5296>

Abstract

New ionic systems based on choline-like compounds and glycerol have been obtained. The investigated systems demonstrated their effectiveness in capturing ammonia and carbon dioxide, as well as in converting the latter into cyclic carbonates via cycloaddition reactions with olefin oxides. The obtained regularities can be utilized in the development of absorption-catalytic systems.

Keywords:

carbon dioxide, ionic solvents, catalytic conversion of CO₂, absorption

Funding:

By the support of the federal academic leadership program "Priority 2030" of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation:

Markin Z. A., Golovacheva A. A., Kazarina O. V., Vorotyntsev A. V. Development of multifunctional ionic systems for CO₂ capture and conversion // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.014.

Введение

Снижение концентрации парниковых газов, в частности CO_2 , в атмосфере является краеугольным камнем в борьбе с изменением климата. В условиях роста и развития промышленности поиск эффективных и дешевых методов улавливания и переработки диоксида углерода становится все более актуальным [1]. В данной ситуации высоким потенциалом обладают абсорбционно-каталитические системы, способные не только улавливать CO_2 , но и преобразовывать его в ценные химические продукты. Ионные растворители, привлекают все более широкое внимание благодаря своим уникальным свойствам таким, как незначительное давление насыщенного пара, термическая и химическая стабильность, настраиваемые и проектируемые структуры и хорошая растворимость в них CO_2 .

Целью настоящей работы является разработка многофункциональных систем на основе холиноподобных соединений для использования их в качестве абсорбентов и катализаторов для поглощения и преобразования CO_2 в ценные химические продукты.

Результаты исследований

Получены новые ионные растворители на основе хлоридов аммония, использующихся в качестве акцептора водородных связей (hydrogen bond acceptor, HBA) — хлорид холина $[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$, диметил-ди(2-гидроксиэтил)-аммоний хлорида $[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$, метил-три(2-гидроксиэтил)-аммоний хлорида $[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$ в смеси с глицерином (Gly) — донором водородных связей (hydrogen bond donor, HBD) в мольном соотношении 1:2: ИР-1, ИР-2, ИР-3. Для них были найдены и вычислены такие характеристики, как плотность и вязкость, абсорбция аммиака и диоксида углерода, термодинамические параметры процессов абсорбции при различных температурах. Также была изучена каталитическая активность ионных растворителей в реакциях циклоприсоединения диоксида углерода к оксидам олефинов.

Растворимость аммиака в ИР-2 и ИР-3, а также диоксида углерода в глицерине, ИР-1, ИР-2, ИР-3 исследовалась в диапазоне температур 303,2–333,2 К и давления 100–801 кПа (рис. 1а). Сравнение сорбции полученных абсорбентов представлены на рис. 1. Поглощение CO_2 увеличивается в ряду $\text{Gly} < \text{ИР-1} < \text{ИР-2} < \text{ИР-3}$. Поглощение ионными смесями многократно превышает поглощение чистым глицерином. Это можно объяснить тем, что физическое поглощение, протекающее в случае углекислого газа, зависит от свободного объема жидкости, что коррелирует с разветвленностью компонента HBA в ряду ИР-1 ($[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$) < ИР-2 ($[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$) < ИР-3 ($[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$). Замена метильной группы в $[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$ на 2-этокси- в $[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}_2}\text{N}]\text{Cl}$ приводит примерно к 6 %-му увеличению величины поглощательной способности, тогда как дальнейшая замена в $[\text{MeC}^{\text{OH}_3}\text{N}]\text{Cl}$ увеличивает сорбционную способность смеси почти на 10 %.

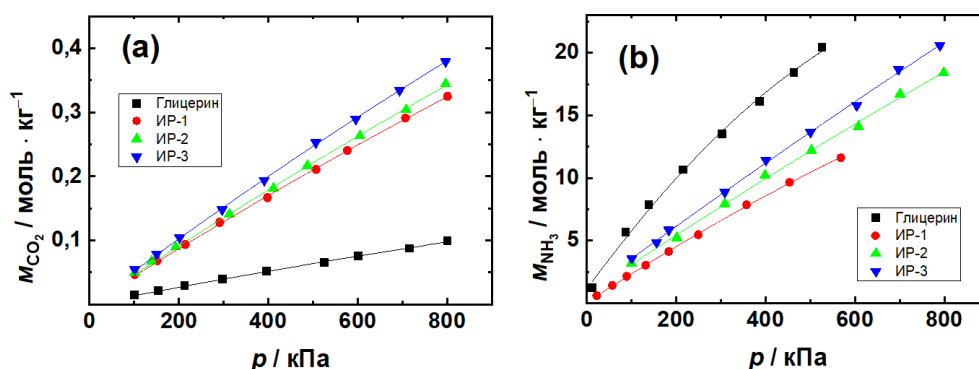


Рис. 1. Растворимости CO_2 (а) и NH_3 (б) в глицерине и полученных ионных растворителях

В случае NH_3 наблюдалась та же закономерность для сложных растворителей: растворимость аммиака возрастает в ряду ИР-1 < ИР-2 < ИР-3 (рис. 1б). Опять же, более разветвленные HBA способствуют увеличению растворимости газа [2]. Однако в случае аммиака существенный вклад

в растворимость газа вносят взаимодействия посредством водородных связей. При увеличении числа гидроксильных групп, способствующих образованию водородных связей, растет сорбция аммиака. Данным явлением можно объяснить высокую сорбцию в глицерине, благодаря наличию трех гидроксильных групп в этой молекуле.

Изучалась каталитическая активность полученных систем в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину (ECH) с получением хлорпропиленкарбоната (PC-Cl) (рис. 2).

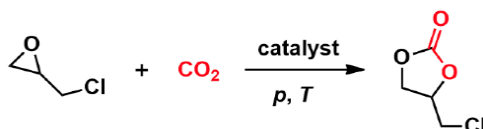


Рис. 2. Схема реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину

В табл. представлены результаты каталитических тестов. Без катализатора образование PC-Cl не происходило. Ионные соединения $[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}}_2\text{N}]\text{Cl}$, $[\text{Me}_3\text{C}^{\text{OH}}\text{N}]\text{Cl}$ по отдельности давали низкие проценты PC-Cl, в то время как при использовании глицерина не было обнаружено образования продукта при проведении реакции при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и 650 кПа CO_2 в течение 6 ч. Использование полученных ионных растворителей, на основе синтезированных HBD и глицерина позволило получить высокие выходы продукта PC-Cl с селективностью более 90 %.

Таблица

Оценка катализаторов реакции присоединения CO_2 к эпихлоргидрину

Катализатор	Результаты реакции	
	Выход PC-Cl, %	Селективность, %
—	0	—
$[\text{Me}_2\text{C}^{\text{OH}}_2\text{N}]\text{Cl}$	8	96
$[\text{MeC}^{\text{OH}}_3\text{N}]\text{Cl}$	9	95
Глицерин	0	≥ 99
ИС-2	95	93
ИС-3	94	92

Примечание. Условия реакции: $p\text{CO}_2 = 650\text{ кПа}$; $t = 6\text{ ч}$; $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Изучено влияние параметров реакции на синтез хлорпропиленкарбоната. При повышении концентрации катализатора свыше 2 мол. % выход основного продукта практически не изменялся при значительном падении селективности. При температуре до $80\text{ }^\circ\text{C}$ образование PC-Cl происходит с относительно низкими выходами: 14 и 9 % для ИР-2 и ИР-3 соответственно. Однако при повышении температуры до $90\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия ECH значительно увеличилась — до 70 и 51 %. Наибольшая конверсия достигалась при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ — 95 и 93 % для ИР-2 и ИР-3 соответственно при селективности 93 %. Повышение температуры свыше $100\text{ }^\circ\text{C}$ не оказало значительного влияния на рост конверсии.

Выводы

Получены новые ионные растворители на основе соединений холиновой семьи и глицерина, обладающие высокой способностью к сорбции CO_2 и NH_3 , особенно в случае более разветвленных НВА-компонентов. Полученные системы проявили высокую каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпихлоргидрину: был достигнут выход целевого продукта 95 % при селективности выше 90 %.

Список источников

- Deng L. et al. Tunable imidazolium ionic liquids as efficient catalysts for conversion of urea into cyclic carbonates // Molecular Catalysis. 2022. Т. 519. С. 112153.
- Kazarina O. V. et al. The role of HBA structure of deep eutectic solvents consisted of ethylene glycol and chlorides of a choline family for improving the ammonia capture performance // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 373. С. 121216.

References

1. Deng L. et al. Tunable imidazolium ionic liquids as efficient catalysts for conversion of urea into cyclic carbonates // *Molecular Catalysis*. 2022. Т. 519. С. 112153.
2. Kazarina O. V. et al. The role of HBA structure of deep eutectic solvents consisted of ethylene glycol and chlorides of a choline family for improving the ammonia capture performance // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Т. 373. С. 121216.

Информация об авторах

З. А. Маркин — магистр, младший научный сотрудник;

А. А. Головачева — младший научный сотрудник;

О. В. Казарина — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. В. Воротынцев — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

Z. A. Markin — Master, Research Assistant;

A. A. Golovacheva — Research Assistant;

O. V. Kazarina — PhD (Chemistry), Researcher;

A. V. Vorotyntsev — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 13.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 13.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕРИЙ-ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Екатерина Евгеньевна Мигулина¹, Ольга Владимировна Кокошкина², Ольга Евгеньевна Лебедева³

¹⁻³Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Белгород

¹migulinaek@yandex.ru

²nestroynaya91@gmail.com

³olebedeva@bsuedu.ru

Аннотация

Методом соосаждения при переменном pH синтезированы четырехметаллические слоистые двойные гидроксиды состава ZnAlCeTi с различным содержанием титана. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучен фазовый состав и морфология частиц образцов. Выполнена оценка фотокаталитических и сорбционных свойств синтезированных соединений.

Ключевые слова:

слоистые двойные гидроксиды, титан, церий, синтез, фотокаталитические свойства

Для цитирования:

Мигулина Е. Е., Кокошкина О. В., Лебедева О. Е. Синтез и изучение физико-химических свойств церий-титан содержащих слоистых двойных гидроксидов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 85–89. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015.

Original article

SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CERIUM AND TITANIUM CONTAINING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Ekaterina E. Migulina¹, Olga V. Kokoshkina², Olga E. Lebedeva³

¹⁻³Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Belgorod State National Research University», Russia, Belgorod

¹migulinaek@yandex.ru

²nestroynaya91@gmail.com

³olebedeva@bsuedu.ru

Abstract

Four-metal layered double hydroxides of ZnAlCeTi composition with different titanium content were synthesized by the method of coprecipitation at variable pH. The phase composition and morphology of sample particles were studied by X-ray phase analysis and transmission electron microscopy. The photocatalytic and sorption properties of the synthesized compounds were assessed.

Keywords:

layered double hydroxides, titanium, cerium, synthesis, photocatalytic properties

For citation:

Migulina E. E., Kokoshkina O. V., Lebedeva O. E. Synthesis and study of physico-chemical properties of cerium-titanium containing layered double hydroxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 85–89. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.015.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой класс неорганических соединений, обладающих слоистой структурой. Главным представителем данного класса соединений является гидроталькит с формулой $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Структура таких соединений состоит из бруситоподобных слоев, положительно заряженных за счет частичного замещения двухвалентного магния на трехвалентный алюминий, и межслоевых анионов, компенсирующих положительный заряд. Катионы октаэдрически координированы гидроксильными группами. СДГ являются редким случаем анионных обменников [1].

Уникальной особенностью СДГ является их слоистая структура и регулируемый состав. Данная особенность обеспечивает возможность варьирования катионного и анионного состава в широких пределах, что обуславливает универсальность применения этих материалов в различных областях, включая гетерогенный катализ, сорбционные технологии, разработку систем контролируемой доставки фармацевтических препаратов и создание функциональных нанокompозитных материалов. В настоящее время СДГ нашли свое применение в качестве сорбентов [2], катализаторов [3], прекурсоров катализаторов [4], обкладок суперконденсаторов [5] и т. д.

Целью работы являлся синтез новых слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре катионы цинка, алюминия, церия и титана.

Экспериментальная часть

В качестве источников катионов использовали следующие соединения: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , а в качестве осадителя — раствор NaOH . Синтез трехметаллических и четырехметаллических СДГ осуществляли методом соосаждения при переменном pH. Для этого к раствору солей постепенно при энергичном перемешивании прибавляли раствор-осадитель. Скорость прикапывания составляла 2 мл/мин, а скорость перемешивания — 500 об/мин. Полученную суспензию подвергали «старению» под маточным раствором в сушильном шкафу при 98 °C в течение 48 ч. Далее образец промывали от остаточных ионов, а после высушивали.

Оценку физико-химических характеристик синтезированных материалов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Также изучали сорбционные и фотокаталитические свойства СДГ. Адсорбцию метилового оранжевого проводили из водного раствора в статических условиях. Фотокаталитическую активность оценивали в фотолизной камере в водных растворах реактивного голубого при облучении их ртутной лампой в присутствии СДГ.

Обсуждение результатов

В ходе работы было изучено влияние катионного состава на формирование кристаллической структуры гидроталькита. Полученные порошковые рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов СДГ представлены на рис. 1.

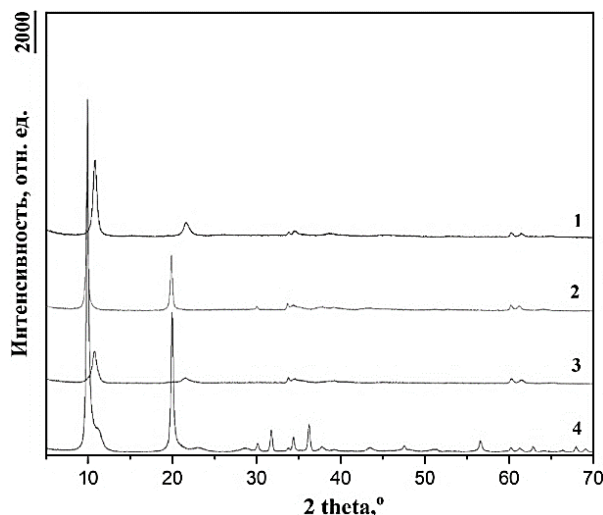


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы СДГ, синтезированных методом соосаждения:
1 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ti}$; 2 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}/\text{Ti}_{0.5}$; 3 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}/\text{Ti}_1$; 4 — $\text{Zn}/\text{Al}/\text{Ce}$

На представленных дифрактограммах (рис. 1) отражены структурные изменения в СДГ при варьировании состава, в частности, при введении в цинк-алюминиевый образец трехзарядных катионов церия и четырехзарядных катионов титана. Видно, что трехметаллический титансодержащий образец СДГ

фазово чистый, тогда как в церийсодержащем образце достаточно много посторонней фазы — оксида церия (IV). Интересно, что при совместном присутствии титана и церия сторонняя фаза практически отсутствует. Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм показал, что образцы Zn/Al/Ce/Ti-СДГ характеризуются фазовой чистотой по сравнению с образцом Zn/Al/Ce. Возможно, отсутствие катионов титана может приводить к иному распределению катионов церия в структуре гидроталькита и одновременно способствовать образованию оксида церия CeO_2 . Наблюдаемый эффект не зависит от содержания титана в образцах. Однако отмечено, что с увеличением содержания катионов титана падают интенсивности рефлексов, что предположительно может быть связано со снижением кристалличности образца или со снижением упорядоченности металл-гидроксидных слоев.

По результатам РФА рассчитаны параметры кристаллической решетки синтезированных СДГ (табл.). Наблюдается незакономерное изменение параметра c , отвечающего расстоянию между металл-гидроксидными слоями. Параметр a сохраняется для всех синтезированных материалов и соответствует значению параметра a для гидроталькита.

Таблица

Параметры кристаллической решетки СДГ различного состава

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³	d , нм
Zn/Al/Ti	3,07	24,5761	200,7	10,98
Zn/Al/Ce _{0,25} /Ti _{0,5}	3,07	26,9124	220,3	25,89
Zn/Al/Ce _{0,25} /Ti ₁	3,07	24,7129	201,8	8,17
Zn/Al/Ce _{0,25}	3,07	26,6963	218,3	21,66

Распределение катионов металлов в образцах изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты представлены на рис. 2 на примере четырехметаллического образца.

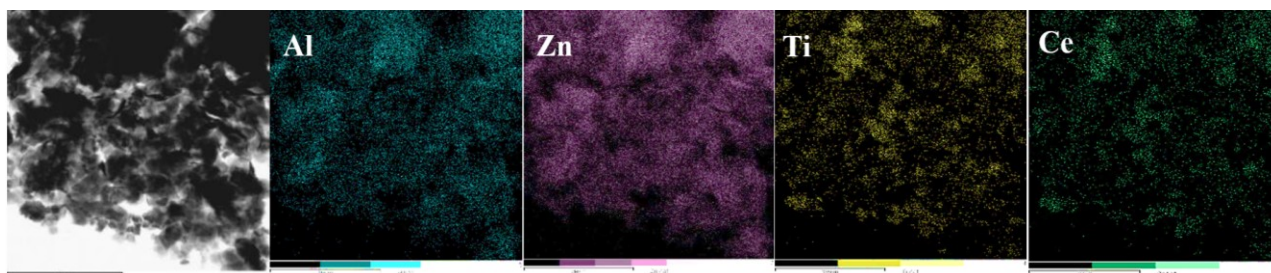


Рис. 2. Карта распределения катионов металлов в образце Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}

Элементное картирование подтверждает равномерное распределение основных катионов структуры СДГ — алюминия и цинка. Титан и церий распределены по всей площади, с некоторыми зонами повышенного содержания, что указывает на их возможную локализацию в виде отдельных включений или поверхностных комплексов.

Фотокаталитическую активность СДГ изучали по отношению к красителю Reactive Blue 4 (реактивный голубой). Полученные кинетические кривые фотодеструкции красителя представлены на рис. 3.

Результаты исследований свидетельствуют о влиянии СДГ на процесс фотодегradации красителя реактивный голубой. В контрольных опытах без синтезированных материалов концентрация красителя оставалась практически неизменной в течение всего периода облучения. В то же время в присутствии СДГ наблюдалось значительное увеличение степени разложения красителя, что подтверждает каталитическую активность исследуемых образцов. Однако стоит отметить, что присутствие катионов церия в составе материалов приводит к некоторому замедлению процесса разложения красителя по сравнению с экспериментом в присутствии цинк-алюминий-титанового образца. Это может быть связано с участием $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ пар в поглощении активных радикалов и подавлении фотоокислительных реакций. Степень деструкции спустя 80 мин для Zn/Al/Ce/Ti-СДГ составила 65 %.

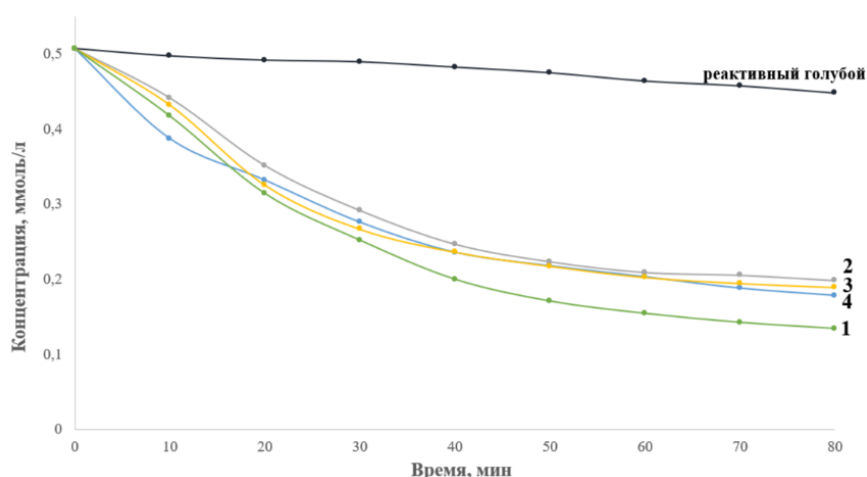


Рис. 3. Кинетические кривые фотодеструкции красителя реактивный голубой в присутствии СДГ:
1 — Zn/Al/Ti; 2 — Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}; 3 — Zn/Al/Ce/Ti₁; 4 — Zn/Al/Ce

Сорбционные свойства полученных материалов изучали по отношению к красителю метиловый оранжевый. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянной температуре 25 °С. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 4.

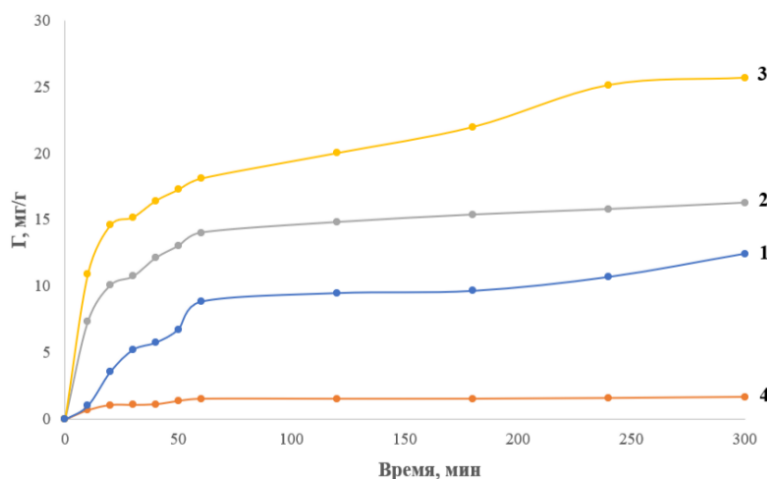


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции метилового оранжевого образцами СДГ:
1 — Zn/Al/Ti; 2 — Zn/Al/Ce/Ti_{0,5}; 3 — Zn/Al/Ce/Ti₁; 4 — Zn/Al/Ce

Кинетика сорбции хорошо описывается уравнением псевдовторого порядка. Изотермы адсорбции адекватно аппроксимируются уравнением Фрейндлиха. Анализ графиков позволяет предположить, что поверхность сорбента является неоднородной. Возможно также, что при повышении концентрации адсорбата происходит переориентация молекулы метилового оранжевого, о чем свидетельствует перегиб на кривых. Обращает на себя внимание значительное различие в величине адсорбции для церийсодержащего образца и образцов, имеющих титан в своем составе.

Выводы

Таким образом, удалось синтезировать слоистые двойные гидроксиды нового состава, содержащие в структуре четыре катиона: Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , Ti^{4+} . Рост содержания катионов титана увеличило сорбционную емкость Zn/Al/Ce-СДГ. Введение катионов церия привело к проявлению фотопротекторных свойств.

Список источников

1. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами Zn и Al, интеркалированными комплексонами / Г. Н. Пшинко [и др.] // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 512–515.
2. Korenkova L. N., Hagarova I., Matus P. Layered Double Hydroxides as Next-Generation Adsorbents for the Removal of Selenium from Water // Applied Sciences. 2024. Vol. 14. P. 8513–8520.
3. Мацюсь М. Ю., Кешин А. В., Жилинский В. В. Изучение коррозионного поведения покрытий на основе слоистых двойных гидроксидов // Инновационные материалы и технологии: мат-лы докл. Междунар. науч.-технич. конф. молодых ученых. Минск. 2019. С. 81–84.
4. Слоистые двойные гидроксиды магния, кобальта и железа со структурой гидроталькита — перспективные прекурсоры катализаторов синтеза Фишера–Тропша / И. Г. Рыльцова [и др.] // Полифункциональные химические материалы и технологии: мат-лы Междунар. науч. конф.; под ред. Ю. Г. Слизов. Томск. 2019. С. 65–66.
5. Layered Double Hydroxide-Based Gas Sensors for VOC Detection at Room Temperature / L. Vigna [et al.] // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 20205–20217.

References

1. Pshinko G. N., Kosorukov A. A., Puzyrnaya L. N., Kobets S. A. Izvlechenie U(VI) iz vodnyh sred sloistymi dvojnymi gidroksidami Zn i Al, interkalirovannymi kompleksonami [Recovery of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxides of zn and al, intercalated with complexones]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2013, Vol. 55, No. 6, pp. 512-515 (In Russ).
2. Korenkova L. N., Hagarova I., Matus P. Layered Double Hydroxides as Next-Generation Adsorbents for the Removal of Selenium from Water. *Applied Sciences*, 2024, Vol. 14, pp. 8513-8520.
3. Macius M. Y., Keshin A. V., Zhilinskiy V. V. Izuchenie korrozionnogo povedeniya pokrytij na osnove sloistyh dvoynyh gidroksidov [Study of the corrosion behavior of coatings based on layered double hydroxides]. *Innovacionnye materialy i tekhnologii: materialy dokladov Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii molodyh uchenyh* [Innovative materials and technologies: proceedings of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists]. Minsk, 2019, pp. 81–84 (In Russ).
4. Ryltsova I. G., Lebedeva O. E., Roessner F., Einemann M. Sloistye dvojnje gidroksidy magniya, kobal'ta i zheleza so strukturoj gidrotal'kita – perspektivnye prekursory katalizatorov sinteza Fishera-Tropscha [Layered double hydroxides of magnesium, cobalt and iron with a hydrotalcite structure as prospective precursors of fischer- tropsh catalysts]. *Polifunkcional'nye himicheskie materialy i tekhnologii: materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii* [Multifunctional chemical materials and technologies: proceedings of the International Scientific Conference]. Tomsk, 2019, pp. 65–66 (In Russ).
5. Vigna L., Nigro A., Verna A., Ferrari I. V., Marasso S. L., Bocchini S., Fontana M., Chiodoni A., Pirri F., Cocuzza M. Layered Double Hydroxide-Based Gas Sensors for VOC Detection at Room Temperature. *ACS Omega*, 2021, Vol. 6, pp. 20205–20217.

Информация об авторах

Е. Е. Мигулина — студент кафедры общей химии;

О. В. Кокошкина — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей химии;

О. Е. Лебедева — доктор химических наук, зав. кафедрой общей химии.

Information about the authors

E. E. Migulina — student;

O. V. Kokoshkina — PhD (Chemistry), senior lecturer;

O. E. Lebedeva — Dr. Sc. (Chemistry), head of department.

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 661.634.222.254
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.016

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ ОТХОДА ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Марк Сергеевич Мохорт¹, Олег Борисович Дормешкин², Александр Александрович Бышик³,
Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

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

¹markmohort@gmail.com

²dormeshkin@yandex.ru

³fxguru29@gmail.com

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

Проведен комплекс исследований о возможности переработки гексафторкремниевого отхода, образующегося в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты химическим методом с выделением примесей в составе малорастворимых кремнефторидов щелочных металлов. с получением товарного продукта — технического гексафторсиликата натрия, методом перекристаллизации.

Ключевые слова:

гексафторсиликат натрия, отход, переработка, технический продукт, экстракционная фосфорная кислота

Финансирование:

работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (задание 2.1.9, № 20240816).

Для цитирования:

Мохорт М. С., Дормешкин О. Б., Бышик А. А., Гаврилюк А. Н. Получение технического гексафторсиликата натрия из отхода очистки экстракционной фосфорной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 90–94. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.016.

Original article

PRODUCTION OF TECHNICAL SODIUM HEXAFLUOROSILICATE FROM WASTE FROM WET PHOSPHORIC ACID PURIFICATION

Mark S. Mokhart¹, Oleg B. Dormeshkin², Alexander A. Byshyk³, Andrei N. Hauryliuk⁴

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

¹markmohort@gmail.com

²dormeshkin@yandex.ru

³fxguru29@gmail.com

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

A set of studies has been conducted on the possibility of processing hexafluorosilicic waste generated during the purification of wet-process phosphoric acid by a chemical method with the release of impurities in the composition of poorly soluble alkali metal fluorosilicates. with the production of a commercial product — technical sodium hexafluorosilicate, by the recrystallization method.

Keywords:

sodium hexafluorosilicate, waste, recycling, technical product, wet-process phosphoric acid

Funding:

the work was carried out within the framework of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” (task 2.1.9, No. 20240816).

For citation:

Mokhart M. S., Dormeshkin O. B., Byshyk A. A., Hauryliuk A. N. Production of technical sodium hexafluorosilicate from waste from wet-process phosphoric acid purification // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 90–94. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.016.

Введение

Технология комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) [1] предполагает перевод основного количества фтора в твердую фазу, что связано с образованием техногенного отхода, основным компонентом которого является гексафторсиликат натрия. С целью обеспечения комплексной переработки сырья и организации малоотходной технологии на основе принципов «зеленой химии», позволяющей максимально использовать исходные реагенты, снизить количество отходов и устранить их антропогенное воздействие на окружающую среду необходимо разработать способы переработки указанного отхода с получением продуктов технического назначения. Актуальность данной задачи обусловлена в том числе негативным влиянием гексафторсиликата натрия на окружающую среду.

Результаты исследований

Образующиеся на стадии очистки ЭФК методом осаждения осадки, являющиеся отходом производства, состав которых представлен в табл. 1, в зависимости от вида очищаемой кислоты, содержат в своем составе 29,74–38,64 мас. % (% — далее и по тексту) фторид-ионов, что составляет 45,55–60,46 % в пересчете на Na_2SiF_6 . Однако осадки не могут рассматриваться в качестве товарного продукта, поскольку, согласно действующим нормативным документам, содержание основного вещества в товарном кремнефториде натрия составляет от 80 (согласно ТУ 2621-010-69886968-2013) до 95 % (согласно ТУ 113-08-587-87).

Известно, что одним из эффективных способов очистки неорганических солей от примесей является использование метода перекристаллизации, предполагающей промежуточное выделение в твердую фазу основного количества примеси на стадии растворения при повышенных температурах с последующим охлаждением и выделением целевого продукта. Основной примесью в составе образующегося в процессе очистки ЭФК отхода является оксид кремния. Анализ литературных данных растворимости гексафторсиликата натрия в воде [2] показывает существенное возрастание его растворимости в интервале от 0 до 100 °С с 4,35 до 24,50 г/л, тогда как растворимость оксида кремния в этом интервале практически не изменяется.

Таблица 1

Химический состав осадков, образующихся на стадии очистки ЭФК

Состав	Содержание, %		
	ЭФК (Марокко)	УЭФК (Марокко)	УЭФК (Кировск)
P_2O_5	5,497	7,824	6,241
F	38,64	29,74	32,76
CaO	2,916	3,124	3,104
MgO	0,427	0,466	0,258
Fe_2O_3	1,329	0,641	1,444
Al_2O_3	0,586	0,548	0,489
K_2O	0,029	0,016	0,041
Na_2O	21,02	16,18	17,82
SO_4	0,256	0,541	0,553
SiO_2	29,30	40,92	37,29

В связи с этим был выполнен комплекс исследований о возможности переработки гексафторкремниевых отходов с получением товарного продукта — гексафторсиликата натрия — методом перекристаллизации.

Процесс перекристаллизации гексафторкремниевых отходов включает следующие стадии:

- изотермическое растворение отхода при температуре 80 °С;
- горячую фильтрацию суспензии с промежуточным выделением примесей;
- охлаждение и политермическую кристаллизацию Na_2SiF_6 в интервале от 80 до 20 °С;
- выделение целевого продукта методом фильтрации с рециркуляцией маточника на стадию растворения.

В процессе выполнения исследований проводили отбор жидкой и твердой фаз на отдельных стадиях и их последующий химический анализ. Кроме того, твердую фазу, отделяемую на стадии

горячего фильтрования, а также полученный целевой продукт анализировали методами химического и физико-химического анализа (электронной микроскопии, рентенофазовым и энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методами анализа).

Результаты электронной микроскопии целевого продукта показали, что в процессе кристаллизации гексафторсиликата натрия наблюдается осаждение полидисперсных по составу кристаллов в виде отдельных, неизометричных, призматических монокристаллов с предположительно гексагональной сингонией размером до 170 мкм (рис. 1а, б). Наличие сростков кристаллов в виде двойников подтверждают политермичность процесса. При сравнении микрофотографий, полученных в ходе исследования кристаллов с известными литературными данными [3], внешний вид образующихся кристаллов полностью идентичен кристаллам гексафторсиликата натрия.

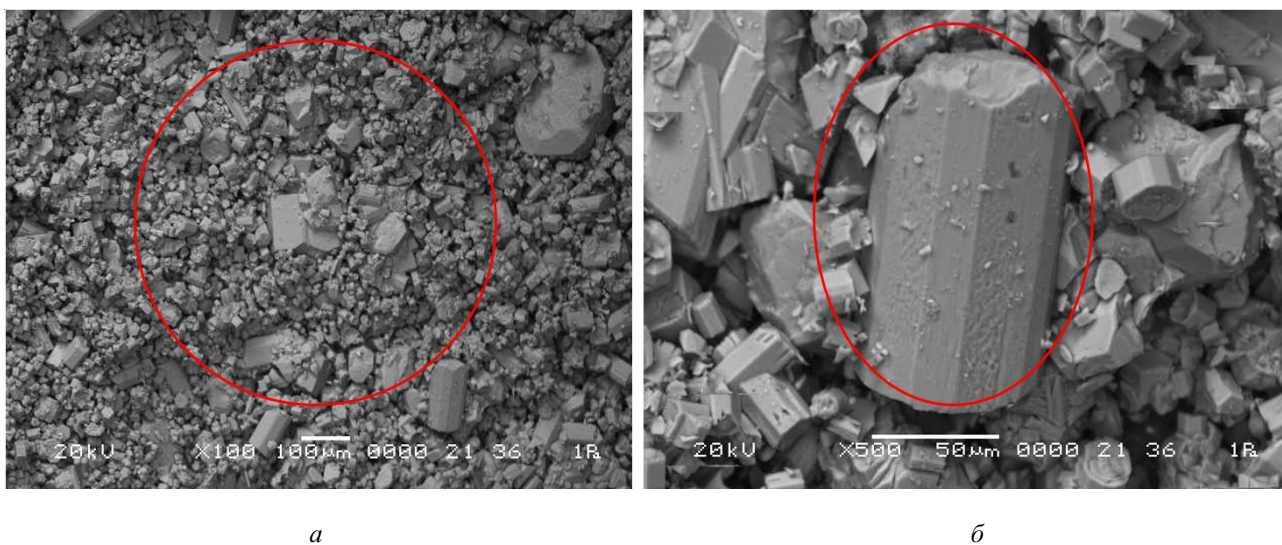


Рис. 1. Микрофотографии целевого продукта — кремнефторида натрия после перекристаллизации.
Кратность увеличения: *a* — 100; *б* — 500

С целью идентификации качественного состава образующейся кристаллической фазы был выполнен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ как ее усредненного по площади состава (рис. 1а), так и состава отдельного монокристалла (рис. 1б). Анализ полученных спектров позволяет сделать вывод, что элементный состав кристаллов идентичен для всех кристаллов, входящих в состав твердой фазы, и представлен гексафторсиликатом натрия.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают данный вывод. Как видно на рентгенограмме продукционного осадка все пики как интенсивности, так и значений основных межплоскостных расстояний полностью соответствуют гексафторсиликату натрия (рис. 2).

Отделяемый на промежуточной стадии горячего фильтрования нерастворимый осадок, исследовали методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Анализ микрофотографий (рис. 3) позволяет сделать вывод о полидисперсности осадка, наличии частиц аморфного диоксида кремния с раковистым изломом, входящего в состав перерабатываемого отхода, и отдельных, мелких, неизометричных, призматических монокристаллов гексагональной сингонии гексафторсиликата натрия размером до 13 мкм, образующихся при сушке нерастворимого осадка за счет кристаллизации из жидкой фазы, содержащейся в составе отделяемого при фильтрации влажного осадка.

С целью идентификации качественного состава частиц, входящих в состав нерастворимого осадка, был выполнен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ. Анализ полученных данных показывает, что в области 1 (рис. 3а) элементный состав частицы представлен кремнием и кислородом. В области 2 (рис. 3б) частицы представлены кристаллами гексафторсиликата натрия.

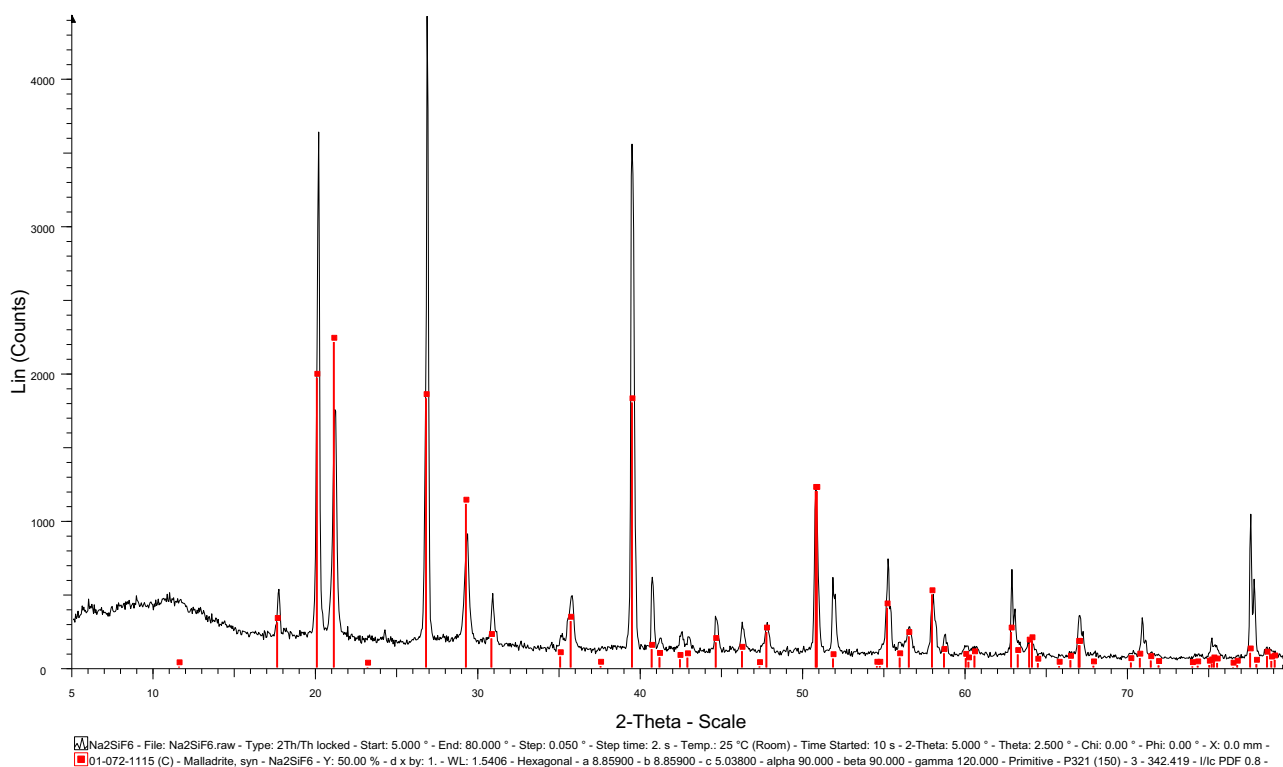


Рис. 2. Рентгенограмма целевого продукта

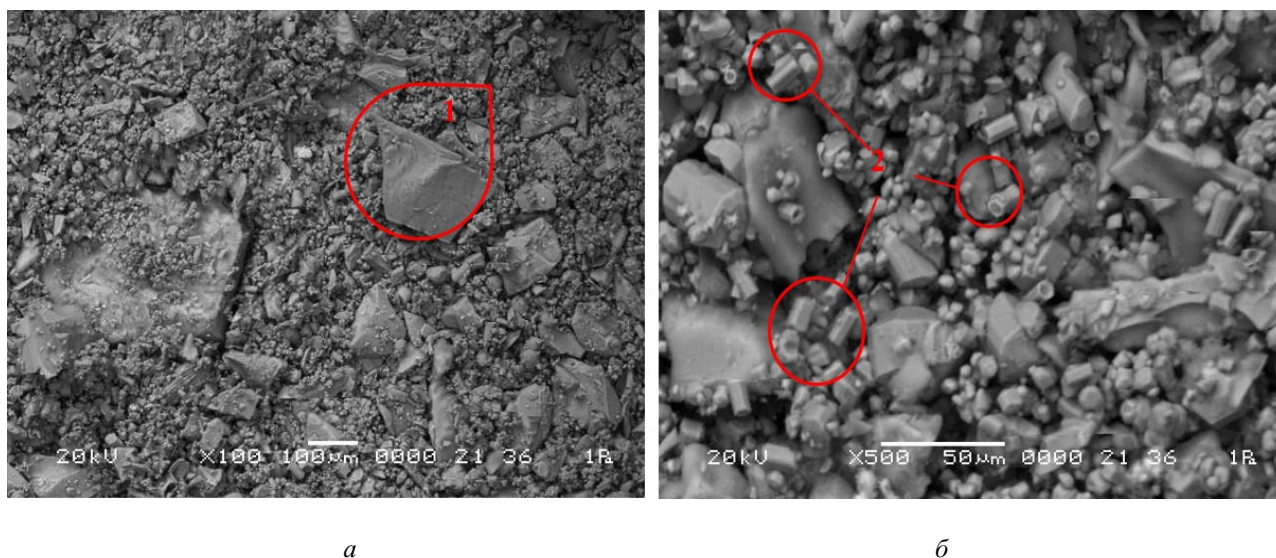


Рис. 3. Микрофотографии нерастворимого осадка, отделяемого на стадии перекристаллизации.
Кратность увеличения: *a* — 100; *б* — 500

Данные рентгенофазового анализа фазового состава нерастворимого осадка полностью подтверждают результаты энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и электронной микроскопии. В качестве основной фазы осадок содержит диоксид кремния и гексафторсиликат натрия в виде примеси.

Результаты химического анализа полученного целевого продукта по сравнению с действующими требованиями к качеству кремнефторида натрия представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная таблица качества, получаемого гексафторсиликата натрия

Регламентируемые показатели	ТУ 2621-010-69886968-2013	ТУ 113-08-587-87 Первый сорт	Порученный продукт (Na ₂ SiF ₆)
Массовая доля Na ₂ SiF ₆ , %, не менее	80	95	96,3
Массовая доля свободной кислотности (HF), %, не более	0,2	Не нормируется	0,05
Массовая доля хлоридов (HCl), %, не более	Не нормируется	0,1	Отсутствует
Массовая доля железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	Не нормируется	Не нормируется	Отсутствует
Массовая доля H ₂ O, %, не более	0,1	1	1
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	Не нормируется	0,003	Отсутствует
Массовая доля тяжелых металлов, %, не более	Не нормируется	0,05	Отсутствует

Выводы

Разработан способ переработки гексафторкремниевого отхода очистки ЭФК с получением технического гексафторсиликата натрия, который по содержанию основного вещества и остальным показателям полностью отвечает требованиям ТУ 113-08-587-87, предъявляемым к техническому гексафторсиликату натрия первого сорта и существенно превосходит требования ТУ 2621-010-69886968-2013.

Список источников

1. Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 6. С. 19–28.
2. Справочник по растворимости. Бинарные системы / В. Б. Коган [и др.]. Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. Кн. 1. С. 135.
3. Vålbe R., Mæorg U., Löhmus A. [etc.]. A novel route of synthesis of sodium hexafluorosilicate two component cluster crystals using BF₄[–] containing ionic liquids // Journal of Crystal Growth. 2012. Vol. 361 P. 51–56.

References

1. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. Issledovanie protsesssa obesftorivaniya ekstraktsionnoy fosfornoй kisloty kombinirovannym metodom [Studying the process of bleeding extraction phosphoric acid with a combined method]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2024. No. 6. pp. 19–28. (In Russ.).
2. Kogan V. B. et al. Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy [Handbook of Solubility. Binary Systems]. *Izd-vo AN SSSR* [Publishing house of the USSR Academy of Sciences], 1961. Vol. 1. Book 1. P. 135. (in Russ.).
3. Vålbe R., Mæorg U., Löhmus A. [etc.]. A novel route of synthesis of sodium hexafluorosilicate two component cluster crystals using BF₄[–] containing ionic liquids. *Journal of Crystal Growth*, 2012, Vol. 361, pp. 51–56.

Информация об авторах

М. С. Мохорт — аспирант;

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

А. А. Бышик — аспирант;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе.

Information about the authors

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

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

A. A. Byshyk — Postgraduate Student;

A. N. Hauryliuk — PhD (Technical), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 661.634.22
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.017

ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Марк Сергеевич Мохорт¹, Надежда Александровна Трибуш², Олег Борисович Дормешкин³,
Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

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

¹markmohort@gmail.com

²nadezhda.kryukova.03@mail.ru

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

В данной работе предложен комбинированный метод очистки экстракционной фосфорной кислоты с получением кормового дигидрофосфата аммония и технического фосфата аммония. Установлено, что контроль pH (2,9–3) на первой стадии аммонизации позволяет получать дигидрофосфат аммония с содержанием P₂O₅ свыше 61 % и пониженным содержанием фтора.

Ключевые слова:

экстракционная фосфорная кислота, очистка, кормовые фосфаты, технические фосфаты

Финансирование:

работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия» (задание 2.1.9, № 20240816).

Для цитирования:

Мохорт М. С., Трибуш Н. А., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н. Получение кормовых и технических фосфатов аммония в процессе комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 95–98. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.017.

Original article

OBTAINING FEED AND INDUSTRIAL AMMONIUM PHOSPHATES IN THE PROCESS OF COMPLEX PURIFICATION OF WETPROCESS PHOSPHORIC ACID

Mark S. Mokhort¹, Nadezhda A. Trybush², Oleg B. Dormeshkin³, Andrey N. Gavriluk⁴

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

¹markmohort@gmail.com

²nadezhda.kryukova.03@mail.ru

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

In this paper, a combined method for purifying wet phosphoric acid to produce feed ammonium dihydrogen phosphate and technical ammonium phosphate is proposed. It has been established that pH control (2.9–3) at the first stage of ammonization allows for the production of ammonium dihydrogen phosphate with a P₂O₅ content of over 61 % and a reduced fluorine content.

Keywords:

wet-process phosphoric acid, purification, feed phosphates, technical phosphates

Funding:

The work was carried out within the framework of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” (task 2.1.9, No. 20240816).

For citation:

Mokhart M. S., Trybush N. A., Dormeshkin O. B., Gavriluk A. N. Obtaining feed and technical ammonium phosphates in the process of complex purification of wetprocess phosphoric acid // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 95–98. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.017.

Введение

В условиях стремительного роста численности населения планеты и сокращения сельскохозяйственных угодий проблема продовольственного обеспечения приобретает особую значимость. Как ключевая отрасль агропромышленного комплекса, животноводство играет важную роль в удовлетворении потребности общества в продуктах питания. Международная практика показывает, что в первую очередь необходимо обеспечение животных высококачественными кормами, что невозможно без использования минеральных кормовых добавок, позволяющих компенсировать недостаток питательных веществ и повышать эффективность корма.

Фосфор, являясь жизненно важным элементом, необходим для нормального функционирования всех систем организма сельскохозяйственных животных, включая формирование костной ткани, энергетический обмен и синтез биологически активных соединений, в связи с этим даже кратковременный недостаток этого элемента приводит к существенному снижению продуктивных качеств животных. Согласно научным исследованиям наивысшей биологической доступностью для всех видов животных обладают безкальциевые фосфаты: аммония, натрия, калия.

Основным сырьем для производства кормовых фосфатов служит экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), получаемая сернокислотной переработкой фосфатного сырья. Однако ее использование при производстве кормовых фосфатов невозможно, ввиду значительного количества примесей (от 5 до 15 мас. %), включая соединения тяжелых металлов, сульфаты и фториды, которые снижают качество конечного продукта и представляют опасность для здоровья животных, что приводит к необходимости разработки новых эффективных способов очистки экстракционной фосфорной кислоты.

Как показал анализ, одним из перспективных методов комплексной очистки ЭФК с последующей переработкой ОЭФК с получением кормовых фосфатов аммония является аммиачный метод, включающий частичную нейтрализацию фосфорной кислоты аммиаком. Основным недостатком метода является большая продолжительность процесса, связанная с необходимостью проведения длительной стадии химического старения частично аммонизированной кислоты с целью кристаллизации аморфных метастабильных соединений, образующихся в ходе протекания конверсионных процессов при повышении величины рН-стадии аммонизации.

Результаты исследований

Разработанный авторами комбинированный метод получения кормовых и технических фосфатов предусматривает предварительную очистку кислоты от серосодержащих соединений реагентным методом и ее последующую стадийную аммонизацию с промежуточным химическим старением частично аммонизированной суспензии после каждой ступени нейтрализации.

Проведение предварительного осаждения сульфатов обеспечивает частичное снижение содержания ряда нежелательных примесей, в частности, железа, алюминия и фтористых соединений, а также, как отмечено в ходе исследований, способствует достижению высокой скорости декантации и фильтрации частично аммонизированной суспензии на последующих стадиях очистки. Установлено, что применение двухстадийной аммонизации при оптимальных значениях рН и температурах позволяет доочистить кислоту от поливалентных и щелочноземельных металлов, а также фторсодержащих соединений. Дополнительное введение промежуточных стадий химического старения обеспечивает получение хорошо фильтруемого осадка, а также снижение содержания примесей в жидкой фазе за счет их хемосорбции на поверхности растущих кристаллов. Данные о содержании примесей в жидкой фазе при очистке ЭФК комбинированным методом представлены в табл. 1.

Анализ полученных данных содержания примесей в растворе ЭФК на отдельных стадиях ее очистки позволяет сделать вывод о возможности получения кормовых фосфатов аммония, соответствующих нормативным требованиям к качеству кормовых фосфатов [1]. Общая степень очистки ЭФК от примесей составляет 93,5 %. Получение кормовых фосфатов аммония осуществляется путем отвода части аммонизированной суспензии после первой стадии химического старения с последующим центрифугированием и кристаллизацией фосфатов из фильтрата в политермическом режиме. На основании рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллической фазой является дигидрофосфат аммония.

Таблица 1

Остаточное содержание примесей в жидкой фазе при очистке ЭФК комбинированным методом

Состав	Исходная ЭФК	Стадии процесса очистки кислоты				
		обессульфачивание	I аммонизация	I хим. старение	II аммонизация	II хим. старение
P ₂ O ₅	25,304	28,469	19,384	20,030	21,673	21,235
Fe ₂ O ₃	2,931	2,585	1,010	1,144	0,865	0,617
Al ₂ O ₃	1,638	1,450	0,551	0,292	0,125	0,001
F	1,346	0,449	0,425	0,340	0,217	0,036
CaO	0,655	0,841	0,757	0,698	0,419	0,159
MgO	0,192	0,450	0,215	0,089	0,001	0,001
SO ₄ ²⁻	2,045	0,509	0,425	0,424	0,364	0,311
NH ₄ ⁺	отс.	отс.	9,359	9,207	15,585	15,387

Результаты исследования влияния величины pH суспензии на химический состав получаемого кормового дигидрофосфата аммония, на первой стадии аммонизации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость химического состава дигидрофосфата аммония от pH на первой стадии аммонизации

Состав	Опыт № 1 (pH 2,5)	Опыт № 2 (pH 2,9)	Опыт № 3 (pH 3)
Содержание основных компонентов, мас. %			
P ₂ O ₅	64,332	61,736	61,862
NH ₄ ⁺	13,500	13,740	13,83
F	0,357/0,402*	0,062	0,031
Fe ₂ O ₃	2,598	2,869	2,931
Al ₂ O ₃	2,636	2,838	2,833
CaO	0,290	0,547	0,679
MgO	0,565	0,424	0,289
Отношение F:P ₂ O ₅	0,005	0,001	0,0005

* Повторный опыт для подтверждения результатов.

Анализ представленных в таблице данных позволяет сделать вывод о значительном снижении содержания фтора в зависимости от значения pH на первой стадии аммонизации кислоты. Так, при регламентируемом содержании P₂O₅ не менее 55 % и соотношении F:P₂O₅ не более 0,0045 содержание основного вещества (фосфора) в продукте, получаемом при значении pH, равном 2,9–3, составляет более 61 %, а соотношение F:P₂O₅ почти на порядок ниже регламентируемого показателя 0,001 и 0,0005 соответственно, однако дигидрофосфат аммония полученный при pH = 2,5 не соответствует регламентируемым стандартам по соотношению F:P₂O₅.

Достоинством полученных кормовых фосфатов является наличие дигидрофосфата железа. Так, суточная норма железа составляет от 40 до 150 мг/кг корма для разных видов сельскохозяйственных животных [2].

Из раствора, полученного после разделения суспензии методом центрифугирования после второй стадии химического старения, в изотермическом режиме получен дигидрофосфат аммония, соответствующий требованиям предъявляемым к качеству технических фосфатов ТУ 2148–148–05015182–2013 и ТУ 2148–001–48590531–02.

Выводы

Результаты исследования показали, что разработанный комбинированный метод очистки экстракционной фосфорной кислоты обеспечивает эффективное удаление примесей (соединений фтора, сульфатов, поливалентных металлов) и позволяет получать продукт, соответствующий требованиям к кормовым добавкам.

Преимуществом разработанного способа является использование неупаренной ЭФК, что позволяет снизить себестоимость конечных продуктов за счет отсутствия затрат на ее концентрирование, а также возможность дальнейшего использования очищенного раствора фосфатов аммония, полученного после очистки кислоты разработанным комбинированным методом, для производства технических фосфатов или NP-удобрений.

Список источников

1. ТУ 2148-001-48590531-02 «Моноаммонийфосфат на основе экстракционной фосфорной кислоты».
2. Минеральные элементы в кормах и методы их анализа / В. М. Косолапов [и др.]. М.: Угреша Т, 2019. 273 с.

References

1. TU 2148-001-48590531-02 "Monoammonium phosphate based on extractive phosphoric acid"
2. Kosolapov V. M., Chuikov V. A., Khudyakova H. K., Kosolapov V. G. *Mineral'nye elementy v kormah i metody ih analiza* [Mineral elements in feed and methods of their analysis]. Moscow, Ugresha T, 2019, 273 p.

Информация об авторах

М. С. Мохорт — аспирант;

Н. А. Трибуш — аспирант;

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

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе.

Information about the authors

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

N. A. Tribush — Postgraduate Student;

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

A. N. Hauryliuk — PhD (Technical), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.018

СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОТХОДОВ ТРОСТНИКА С ИОНАМИ МЕДИ

Диана Вячеславовна Мытько¹, Людмила Анатольевна Шибек²

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

¹*dianamytko1@gmail.com*

²*Shibekal@mail.ru*

Аннотация

Приведены физико-химические свойства и химический состав отходов тростника. Представлены спектры инфракрасного поглощения исследуемых образцов до и после взаимодействия с ионами меди, которые подтверждают растительное происхождение отходов и присутствие в их составе целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Результаты исследований показали, что во взаимодействии сорбентов с ионами меди принимают участие гидроксильные, карбоксильные и метиленовые группы. Приведены результаты изучения процесса извлечения ионов меди из раствора с помощью целлюлозосодержащего сорбента (отходов тростника). Установлено, что процесс сорбции ионов меди из водной среды сорбентами на основе отходов тростника описывается с помощью уравнения адсорбции Фрейндлиха.

Ключевые слова:

сорбционная емкость, отход, сорбент, тростник, медь, ИК-спектроскопия, целлюлоза, тяжелый металл

Для цитирования:

Мытько Д. В., Шибек Л. А. Сорбционное взаимодействие отходов тростника с ионами меди // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 99–104. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.018.

Original article

SORPTION INTERACTION OF REED WASTE WITH COPPER IONS

Dziyana V. Mytsko¹, Ludmila A. Shibeka²

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

¹*dianamytko1@gmail.com*

²*Shibekal@mail.ru*

Abstract

The physicochemical properties and chemical composition of reed waste are presented. The infrared absorption spectra of the studied samples before and after interaction with copper ions are presented, which confirm the plant origin of the waste and the presence of cellulose, hemicellulose and lignin in their composition. The results of the studies showed that hydroxyl, carboxyl and methylene groups participate in the interaction of sorbents with copper ions. The results of studying the process of extracting copper ions from a solution using a cellulose-containing sorbent (reed waste) are presented. It was found that the process of sorption of copper ions from an aqueous medium by sorbents based on reed waste is described using the Freundlich adsorption equation.

Keywords:

sorption capacity, waste, sorbent, reed, copper, IR spectroscopy, cellulose, heavy metal

For citation:

Mytsko D. V., Shibeka L. A. Sorption interaction of reed waste with copper ions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 99–104. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.018.

Введение

В связи с продолжающимся загрязнением водоемов и ужесточением санитарных требований, предъявляемых к качеству воды в них, проблема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сейчас является одной из наиболее важных. В настоящее время используются различные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: механический, биологический, физико-химический, химический. Некоторые из них являются дорогостоящими, экологически не безопасными, сложными в исполнении или требующими дорогих реагентов [1].

Среди физико-химических методов наиболее перспективными являются адсорбционные методы, которые позволяют добиться высокой эффективности очистки при правильном выборе сорбентов. Актуальной задачей является разработка дешевых сорбентов из возобновляемых природных материалов. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных использованию в качестве сорбентов на основе целлюлозосодержащих отходов производства. В качестве сорбционного материала находят применение древесные опилки, пыль зерновая, отходы тростника, лузга подсолнечника и др. [2]. Данные отходы образуются в Республики Беларусь в большом количестве на пищевых и деревообрабатывающих предприятиях, в сельском хозяйстве и на предприятиях по производству строительных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья. Сорбенты на основе растительного сырья содержат в своем составе целлюлозу и ее производные, благодаря чему отходы проявляют катионообменные свойства и обладают высокоразвитой поверхностью при взаимодействии с водой [3–5].

Целью работы является изучение сорбционных свойств отходов тростника в отношении ионов меди, содержащихся в воде.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований в работе выступали отходы тростника, образующиеся на одном из предприятий Республики Беларусь по производству строительных материалов. Указанные отходы, в соответствии с классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь, относятся к разделу 6 «Отходы растительных волокон», группе 1 «Отходы переработки растительных волокон» (код отхода — 1619919, наименование отхода — «Прочие отходы переработки растительных волокон, не вошедшие в группу 1», класс опасности — не установлен) [6]. Отходы тростника подвергались измельчению до размера частиц не более 10 мм (с преобладанием фракции с размером частиц менее 0,25 мм — 75 %).

Для характеристики физико-химических свойств отходов тростника в работе проведены исследования по определению влажности и зольности исследуемого образца с помощью гравиметрического метода. Данный отход подвергали сушке при температуре 105 °С и прокаливанию при 600 °С [7].

Исследование сорбционной емкости отхода проводили в статических условиях на модельных сточных водах, содержащих ионы меди. Навеску отходов тростника массой 0,2 г помещали в химический стакан, в который приливали определенный объем раствора, содержащего ионы металла. Содержание сорбента в пробе составляло 4 г/дм³. В течение 60 мин смесь подвергалась перемешиванию с последующим фильтрованием. Концентрацию ионов меди в фильтрате определяли титриметрическим методом [8]. Полученные данные использовали при расчете сорбционной емкости исследуемого образца по формуле:

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

где A — величина адсорбции, моль/г; C_0 — начальная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; C_p — равновесная концентрация ионов цинка в растворе, моль/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса навески сорбента, г.

Определение химического состава отходов тростника до и после проведения процесса сорбционной очистки сточных вод от ионов меди проводили с помощью метода ИК-спектроскопии. Анализ образцов проводили на ИК-Фурье микроскопе Nicolet in 10 в диапазоне волнового числа 4000–400 см⁻¹. Подготовка образцов осуществлялась путем прессования смеси образца отхода и КВг в соотношении 1:50 в пресс-форме. Регистрация ИК-спектров проводилась при 32-х кратном сканировании и разрешении 4 см⁻¹ [9].

Результаты исследований

На основании проведенных исследований установлено, что влажность отхода составляет 3,15 %, что соответствует литературным данным для целлюлозосодержащих материалов, находящихся в условиях естественной влажности. Зольность отхода составила 12,79 %, что указывает

на содержание органических и минеральных веществ, способных разлагаться при температуре 600 °С. Это подтверждают литературные данные [10].

Полученные результаты исследования состава отходов тростника подтверждались с помощью ИК-спектроскопии. Установлено, что на ИК-спектре исследуемого образца отходов тростника наблюдается полоса поглощения в диапазоне 3550–3100 см⁻¹, указывающая на присутствие в составе исследуемых материалов гидроксильных групп О–Н, участвующих в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей (полоса 3421 см⁻¹). Симметричные валентные колебания метиленовых групп в составе образцов отходов тростника характерны для полосы поглощения, наблюдаемой в диапазоне волнового числа 3000–2800 см⁻¹ (полоса 2918 см⁻¹).

Основные полосы поглощения фиксируются при волновых числах от 2000 см⁻¹ до 600 см⁻¹, поэтому в работе представлен фрагмент ИК-спектра для исходного образца отходов тростника (рис. 1).

Установлено, что в диапазоне волнового числа 2250–2090 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения (полоса 2196 см⁻¹), которая указывает на наличие функциональных групп кремнийорганических соединений. На наличие симметричных валентных колебаний ангидридов карбоновых кислот (C=O) указывает полоса поглощения 1849 см⁻¹.

В составе отходов тростника присутствует полоса поглощения (полоса 1736 см⁻¹), указывающая на валентные колебания связи C=O карбоксильных групп, что свидетельствует о присутствии гемицеллюлозы. На наличие лигнина в составе исследуемого образца сорбционного материала указывает совокупность полос поглощения (1602, 1510, 1461 см⁻¹). Валентные колебания метиленовых групп в составе образцов отходов тростника наблюдаются при полосе поглощения 1426 см⁻¹. На наличие деформационных колебаний C–Н связи указывают полосы при 1376 см⁻¹ и 1261 см⁻¹. Деформационные веерные колебания связи CH₂ наблюдаются при полосе поглощения 1327 см⁻¹. О наличии асимметричных валентных колебаний моста C–O–C свидетельствует полоса 1169 см⁻¹. Валентные колебания C–O связи вторичной спиртовой группы C₂H–ОН и глюкопиранозного кольца отражает полоса поглощения 1128 см⁻¹. Полоса поглощения при волновом числе 1011 см⁻¹ указывает на наличие валентных колебаний C–O-связи в первичной спиртовой группе. Полосы 898 и 870 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии колебаний в спектрах β-гликозидных структур отхода.

Для оценки изменений в структуре отхода, имеющих место после сорбции ионов металла, в работе получены ИК-спектры отработанного сорбционного материала. В этом случае основные полосы поглощения также фиксируются в диапазоне волнового числа от 2000 см⁻¹ до 600 см⁻¹ (рис. 2).

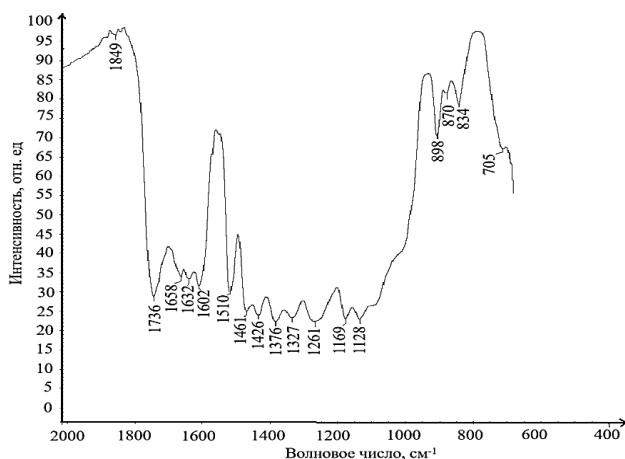


Рис. 1. Фрагмент спектров инфракрасного поглощения отходов тростника

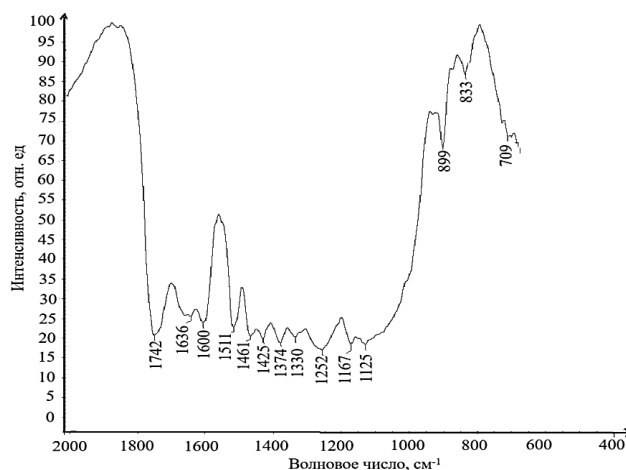


Рис. 2. Фрагмент спектров инфракрасного поглощения отходов тростника после взаимодействия с ионами меди

Установлено, что после взаимодействия отходов тростника с ионами меди наблюдается смещение полос поглощения на ИК-спектре в области валентных колебаний, характерных для гидроксильных групп, кремнийорганических соединений и ангидридов карбоновых кислот, глюкопиранозного кольца, в связях $C=O$ в сложноэфирной группе гемицеллюлозы, $C=C$, $C-H$ (функциональные группы лигнина), $C-O$ вторичной спиртовой группы. При этом в структуре отработанного сорбента исчезает полоса поглощения, указывающая на наличие валентных колебаний ангидридов карбоновых кислот ($C=O$) в области волнового числа 1849 см^{-1} и появляется полоса (2340 см^{-1}), которая указывает на наличие колебаний аминогрупп (NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+). Следовательно, во взаимодействии сорбента с ионами тяжелых металлов принимают участие гидроксильные, карбоксильные и метиленовые группы отходов тростника.

Для определения особенностей взаимодействия между сорбционным материалом и извлекаемым ионом металла, в работе получена изотерма сорбции, отражающая изменение сорбционной емкости сорбента (A , моль/г) от равновесной концентрации меди в воде (C_p , моль/дм³) (рис. 3).

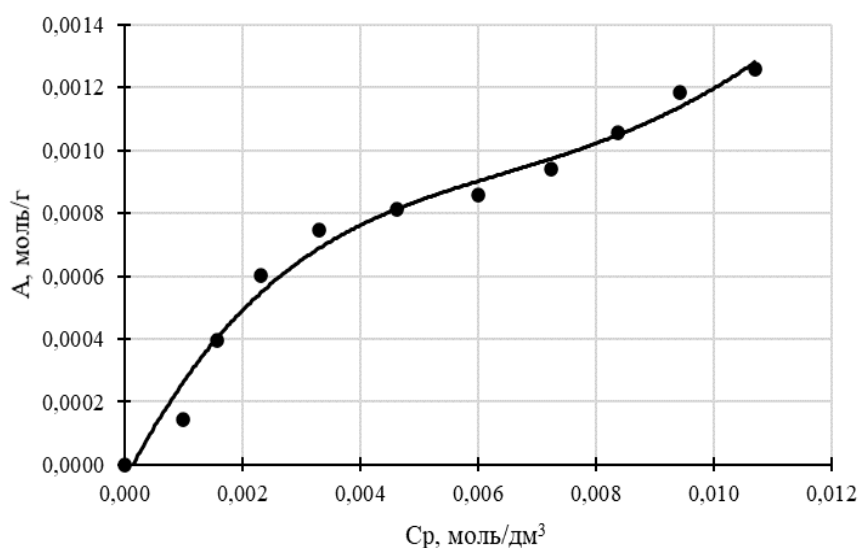


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов меди на отходах тростника

Установлено, что при низких концентрациях ионов меди ($0-0,0014$ моль/дм³) сорбционная емкость стремительно увеличивается, что объясняет высокую эффективность сорбента на начальной стадии процесса очистки сточных вод. При дальнейшем увеличении равновесной концентрации ($0,002-0,012$ моль/дм³) рост сорбционной емкости замедляется, что может быть связано с насыщением активных центров на поверхности сорбента. Анализ полученных результатов позволил установить, что для описания экспериментальных результатов наилучшим образом подходит модель Фрейндлиха. Указанная модель используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности сорбента, а адсорбционные центры на поверхности сорбционного материала обладают различными величинами энергии [11]. Коэффициент корреляции полученной зависимости сорбционной модели R^2 равен 0,873, параметр n , указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат, — 1,328, константа равновесия уравнения Фрейндлиха K_F — 0,045.

Выводы

Установлено, что отходы тростника могут рассматриваться в качестве сорбционных материалов и найти применение в практике очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Результаты исследований структуры исходного и отработанного сорбента с помощью

метода ИК-спектроскопии показали, что во взаимодействии сорбционного материала с ионами меди принимают участие гидроксильные, карбоксильные и метиленовые группы. Полученная изотерма сорбции наиболее близко описывается уравнением Фрейндлиха.

Список источников

1. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики): учебник / А. И. Родионов [и др.]. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
2. Кислицына С. Н. Способы переработки отходов деревообрабатывающей промышленности: учеб. пособ. Пенза: ПГУАС, 2016. 140 с.
3. Закон Республики Беларусь Об обращении с отходами, 20 июня 2007 г., № 271-З; в ред. от 29 дек. 2023 г. № 333-З [Электронный ресурс]. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=h10700271> (дата обращения: 19.05.2025).
4. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
5. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред / Т. Е. Никифорова [и др.] // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
6. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, 9 сент. 2019 г., № 3-Т [Электронный ресурс]. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (дата обращения: 20.05.2025).
7. Жарская Т. А., Лихачева А. В. Мониторинг окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособ. Минск: БГТУ, 2006. 214 с.
8. Лихачева А. В., Шибека Л. А. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособ. Минск: БГТУ, 2011. 204 с.
9. Практикум по колебательной спектроскопии: учебное пособ. / В.Е. Ситникова [и др.]. СПб.: Университет ИТМО, 2021. 173 с.
10. Функциональное использование биомассы тростника зимней заготовки в регионах Нижнего Поволжья / Н. А. Соколова [и др.] // Проблемы региональной экологии. 2020. № 5. С. 25–30.
11. Зеленцов В. И., Дацко Т. Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор // Электронная обработка материалов. 2012. № 48(6). С. 65–73.

References

1. Rodionov A. I., Klushin V. N., Sister V. G. *Tehnologicheskie protsessy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envayronmentalistiki)* [Technological processes of environmental safety (Fundamentals of environmental studies)]. Kaluga, Publishing house of N. Bochkareva, 2000, 800 p.
2. Kislitsyna S. N. *Sposobyi pererabotki othodov derevoobrabatyivayushey promyshlennosti* [Methods of processing waste of the woodworking industry]. Penza, PSUAS, 2016, 140 p.
3. *Zakon Respubliki Belarus` Ob obrashhenii s otxodami, 20 iyunya 2007 g., No. 271-Z* [On waste management: Law of the Republic of Belarus, June 20, 2007, No. 271-Z]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=h10700271> (date of access: 05/19/2025).
4. Nikiforova T. E., Bagrovskaya N. A., Kozlov V. A., Liliin S. A. Sorbtsionnye svoystva i priroda vzaimodeystviya tsellyulozosoderzhashih polimerov s ionami metallov [Sorption properties and nature of interaction of cellulose-containing polymers with metal ions]. *Himiya rastitelnogo syrya* [Chemistry of plant raw materials], 2009, No. 1, pp. 5–14. (In Russ.).
5. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Modina E. A. Solvatsionno-koordinatsionnyj mekhanizm sorbcii ionov tyazhelykh metallov tsellyulozosoderzhashim sorbentom iz vodnykh sred [Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by a cellulose-containing sorbent from aqueous media]. *Himiya rastitelnogo syrya* [Chemistry of plant raw materials], 2010, No. 4, pp. 23–30. (In Russ.).
6. *Ob utverzhdenii, vvedenii v dejstvie obshchegosudarstvennogo klassifikatora Respubliki Belarus': postanovlenie Ministerstva prirodnnykh resursov i ohrany okruzhayushchej sredy Respubliki Belarus', 9 sent. 2019 g., No. 3-T* [On Approval, Enactment of the National Classifier of the Republic of Belarus: Decision of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 9 September. 2019, No. 3-T.]. (In Russ.). Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1> (accessed 20.05.2025).
7. Zharskaya T. A., Likhacheva A. V. *Monitoring okruzhayushchej sredy* [Environmental monitoring]. Minsk, BSTU, 2006, 214 p.
8. Likhacheva A. V., Shibeka L. A. *Himiya okruzhayushchej sredy* [Environmental chemistry]. Minsk: BSTU, 2011, 204 p.
9. Nosenko T. N., Sitnikova V. E., Strelnikova I. E., Fokina M. I. *Praktikum po kolebatelnoy spektroskopii* [Practical training in vibrational spectroscopy]. Saint Petersburg, ITMO University, 2021, 173 p.

10. Sokolova N. A., Kostin V. E., Khlobzhava I. N., Gamaga V. V., Vasenyev I. I. *Funkcionalnoe ispolzovanie biomassy trostnika zimnej zagotovki v regionah Nizhnego Povolzhya* [Functional use of reed biomass of winter harvesting in the lower Volga regions]. *Problems of regional ecology*, 2020, No. 5, pp. 25–30. (In Russ).
11. Zelentsov V. I., Datsko T. Y. *Primenenie adsorbcionnyh modelej dlya opisaniya ravnovesiya v sisteme oksigidroksid alyuminiya – fluor* [Application of adsorption models to describe the equilibrium in the aluminum oxyhydroxide — fluorine system]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic processing of materials], 2012, No. 48(6), pp. 65–73. (In Russ).

Информация об авторах

Д. В. Мытько — инженер;

Л. А. Шибека — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

D. V. Mytsko — engineer;

L. A. Shibeka — candidate of chemical sciences, associate professor.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 542.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЕЙ

Анастасия Дмитриевна Николаева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
nkvitova@list.ru

Аннотация

Предложен низкотемпературный энергоэффективный способ синтеза волластонита из побочного продукта аммиачного производства соды — дистиллерной жидкости, содержащей CaCl_2 и NaCl . Показано, что ключевым фактором является силикатный модуль жидкого стекла. Предложенная методика обеспечивает одновременную утилизацию отходов и получение ценного наполнителя для керамики, полимеров и огнеупоров.

Ключевые слова:

волластонит, дистиллерная жидкость, жидкое стекло, силикатный модуль, низкотемпературный синтез

Для цитирования:

Николаева А. Д. Способ получения волластонита для промышленных целей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 105–108. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019.

Original article

A METHOD FOR PRODUCING WOLLASTONITE FOR INDUSTRIAL PURPOSES

Anastasia Dmitrievna Nikolaeva

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)", Saint Petersburg, Russia
nkvitova@list.ru

Abstract

A low-temperature, energy-efficient method for the synthesis of wollastonite from a by-product of the ammonia production of soda, distillery liquid containing CaCl_2 and NaCl , is proposed. It is shown that the silicate module of liquid glass is a key factor: The proposed technique ensures simultaneous waste disposal and the production of valuable filler for ceramics, polymers and refractories.

Keywords:

wollastonite, distillery liquid, liquid glass, silicate module, low-temperature synthesis

For citation:

Nikolaeva A.D. A method for producing wollastonite for industrial purposes // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 105–108. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019.

Введение

В современной промышленности аммиачный способ производства кальцинированной соды приводит к накоплению огромного количества жидких отходов — дистиллерной жидкости, в которой содержится до 120 г/л CaCl_2 и 65 г/л NaCl с примесями $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 и CaCO_3 . Ежегодно на российских предприятиях накапливается сотни миллионов кубометров этой опасной для окружающей среды жидкости [1, 2]. Традиционные подходы к ее утилизации сводятся к размещению в шламонакопителях («белых морях»), периодическим сбросам в водоемы и частичному выделению карбоната кальция химическим осаждением, после чего обессоленный остаток часто возвращают в производство соды [3]. Однако накопленные объемы и высокие концентрации хлорид-ионов не приводят к удовлетворительным результатам: минерализация водоемов приводит к гибели водных организмов и снижению качества хозяйственно-питьевой воды, а затраты на строительство и обслуживание отстойников растут одновременно с риском аварийных сбросов [2, 4].

Вместе с тем мировая промышленность испытывает дефицит природных минералов, в частности, волластонита — природного метасиликата кальция, востребованного в качестве высокотехнологичного наполнителя в полимерных композициях, керамике, огнеупорах и цветной металлургии. Игольчатая микроструктура синтетического волластонита обеспечивает улучшенные механические, диэлектрические и термостойкие свойства материалов, а его получение из отходов содового производства может одновременно решить две взаимосвязанные задачи — утилизацию «белых морей» и снижение зависимости от природного сырья.

Среди основных направлений промышленного синтеза волластонита можно выделить:

- гидротермальное превращение растворов силиката натрия и хлорида кальция при температурах 70–100 °С и давлениях до 2–3 МПа, после чего образовавшийся гидросиликат прокалывают при 950–1050 °С [5];
- твердофазное смешение смеси кварцевого песка и карбоната кальция с последующим сплавлением при 1380–1390 °С и контролируемым охлаждением расплава [6];
- осаждение из водных растворов жидкого стекла и CaCl_2 с образованием гидросиликата кальция и его прокаливанием при 900–1000 °С [7];
- комбинированные методы с применением технологических добавок (отходов производства фосфорных удобрений или фтористого алюминия) и регламентированным температурным режимом обжига 830–1100 °С [8, 9].

Каждый из этих способов характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, что ограничивает их широкое промышленное применение. В то же время низкотемпературные методы представляют собой наиболее перспективные направления для разработки энергоэффективных и малоотходных технологий синтеза волластонита из дистиллерной жидкости, сочетая решение экологической проблемы утилизации с получением ценного продукта.

Результаты исследований

Для полученных из дистиллерной жидкости силикатов кальция проведено исследование по взаимодействию жидкого стекла с растворами хлорида кальция. По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований. Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп [10].

Было предположено, что такие свойства, как кристалличность, химический и фазовый состав, длина иглол и размер частиц синтезируемого образца, могут зависеть от наличия определенных анионов кремния в исходном жидком стекле. В ходе экспериментов было определено, что уменьшение силикатного модуля $\eta = \text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ приводит к резкому возрастанию деполимеризации и соответствующему повышению концентрации низкополимерных фрагментов Q^0 – Q^2 в жидком стекле.

В связи с этим предположением в ходе работы проверена возможность взаимодействия жидкого стекла с различным модулем и различным содержанием катионов (калия и натрия) с 10 %-м раствором хлорида кальция.

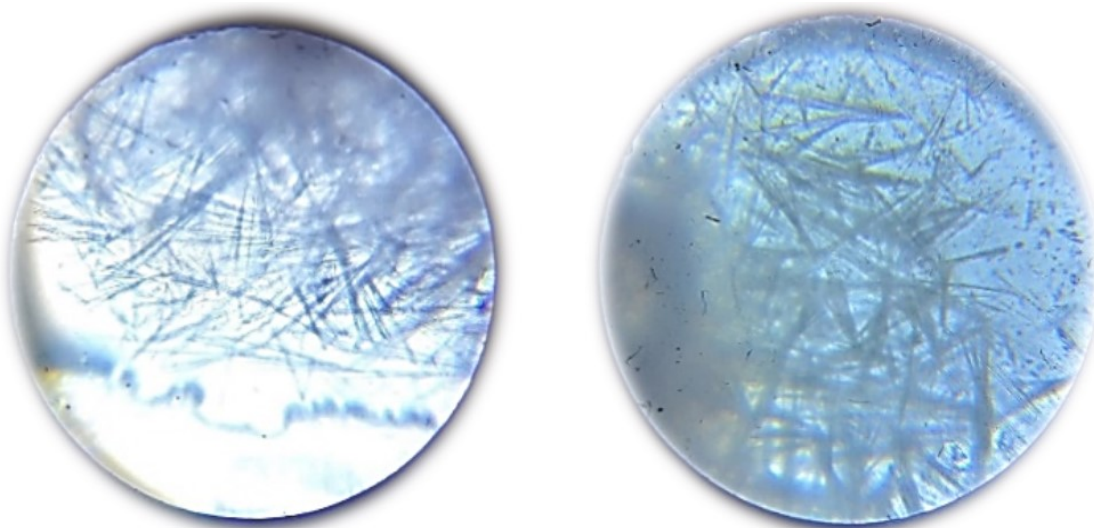
Стекла с модулями $\eta \leq 1,44$ обладали наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с 10 %-м раствором CaCl_2 . При порядке смешения «стекло → раствор» и мольном соотношении $\text{SiO}_2:\text{CaCl}_2 = 1:1$ моментально по всему объему образовывались длинные игольчатые кристаллы: их формирование завершалось за несколько секунд, а дальнейшая выдержка в течение 5 мин лишь увеличивало длину игл без изменения формы сечения (рис.).

Интенсивное встряхивание суспензии приводило к объединению игл в рыхлые агломераты неправильного очертания, однако основная морфология проявлялась в одиночных иглах длиной до 50–80 мкм и диаметром 1–2 мкм. Если же проводить смешение в обратной последовательности («раствор → стекло»), кристаллизация концентрировалась на границе фаз, образуя покровный слой иглол толщиной около 10–15 мкм и практически не затрагивая объем раствора.

По мере увеличения η от 1,0 до 2,0 наблюдался переход от ярко выраженного игольчатого строения к формированию складчатых пленок и агрегатов мелких частиц без отчетливой кристаллической формы. При $\eta \approx 2,5$ – $2,8$ в системе доминировала аморфная фаза, связанная с высоким содержанием коллоидного SiO_2 , и выделение кристаллов практически не происходило независимо от способа смешивания или интенсивности перемешивания.

Результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов подтвердили морфологические наблюдения. Образцы из натриевых стекол при модулях $\eta = 0,5$ – $1,0$ содержали основную фазу

волластонита CaSiO_3 , а при $\eta = 0,5$ дополнительно отмечалось содержание фазы пломбьерита $\text{Ca}_5\text{H}_2[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соответствующая дифрактограмма показывала характерные пики для обоих соединений. В образцах с $\eta = 1,44$ присутствовали исключительно пики волластонита, что свидетельствовало о высокой селективности осаждения чистого CaSiO_3 . При увеличении η до 1,90 доля аморфного вещества начинала возрастать, а при $\eta = 2,26\text{--}2,80$ аморфный компонент занимал более 90 % всего осадка, что подтверждалось широким фоном на дифрактограмме в диапазоне $2\theta = 15\text{--}35^\circ$.



Кристаллические фазы, образующиеся при взаимодействии калиево-натриевого стекла с мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$ 1:0,67 с 10 %-м раствором хлорида кальция, увеличение 100х

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с $\eta = 1,44$ показал, что полученный силикат кальция содержит около 51 % SiO_2 и 48 % CaO , примеси TiO_2 (0,02 %), Fe_2O_3 (0,04 %) и следовые количества CuO , SrO , ZnO (по 0,01 %). Белизна и светорассеивающая способность осадков оставалась на высоком уровне из-за малого количества примесей.

Морфологическая взаимосвязь силикатного модуля и фазового состава в двух системах представлена в табл.

Таблица

Взаимосвязь силикатного модуля и фазового состава

η ($\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$)	Тип стекла	Основная фаза	Вспомогательные фазы	Доля аморфного осадка, %
0,5	Na	CaSiO_3	$\text{Ca}_5\text{H}_2[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Менее 5
1,0	Na	CaSiO_3	—	Менее 2
1,44	Na	CaSiO_3	—	Отсутствует
2,26–2,80	Na	Кристаллы отсутствуют	—	Более 90
0,72–1,00	K/Na	CaSiO_3	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Менее 3
2,50–2,80	K/Na	Кристаллы отсутствуют	—	Более 95

Эксперименты показали, что силикатный модуль жидкого стекла является ключевым параметром, определяющим не только кинетику и морфологию кристаллизации при взаимодействии жидкого стекла с 10 %-м раствором хлорида кальция, но и фазовый состав конечного продукта. Таким образом, для промышленного производства волластонита оптимальны натриевые жидкие стекла с модулями около единицы, обеспечивающие быстрый рост игольчатых кристаллов и высокую чистоту продукта.

Список источников

1. Худойбердиев Ф. И., Умиров Ф. Э. Изучение химических свойств дистиллерной жидкости-отхода производства кальцинированной соды // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. 2022. № 2. С. 4–8.
2. Насыров Р. Р. Снижение негативного воздействия на окружающую природную среду отходов производства кальцинированной соды: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Уфимский гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2008. 17 с.
3. Балеvская Я. Д. Технология безотходного производства кальцинированной соды с применением мембранной технологии // Молодой ученый. 2018. № 48(234). С. 9–12.
4. Переработка отходов производства кальцинированной соды // Экология. Справочник [сайт]. URL: <https://ru-ecology.info/> (дата обращения: 09.05.2024).
5. Гладун В. Д., Андреева Н. Н., Нилов А. П., Волошкин А. П. и др. Способ получения тонкодисперсного волластонита: пат. РФ № 2090501, МПК C01B 33/24: заявл. 17.01.1996, опубл. 20.10.1997. 7 с.
6. Манакова А. В., Локтюшина А. А., Кутянин Л. И., Богачев Е. В. и др. Синтетический волластонит и способ его получения: пат. РФ № 2181105, МПК C01B 33/24: заявл. 01.09.2000, опубл. 10.04.2002. 4 с.
7. Ярусова С. Б., Панасенко А. Е., Гордиенко П. С., Земнухова Л. А. Способ получения волластонита из кремнийсодержащего растительного сырья: пат. РФ № 2770075, МПК C01B 33/24, C09C 1/28, C09C 1/02, D21C 1/06: заявл. 29.06.2021, опубл. 14.04.2022. 9 с.
8. Гладун В. Д., Андреева Н. Н., Нилов А. П., Волошкин А. П. и др. Способ получения тонкодисперсного волластонита: пат. РФ № 2090501, МПК C01B 33/24: заявл. 17.01.1996, опубл. 20.09.1997. 6 с.
9. Клигер А. Б., Окопная Н. Т., Когос А. Ю., Перес Ф. С. и др. Способ получения волластонита: пат. СССР № 1671614, МПК C01B 33/24: заявл. 11.05.1989, опубл. 23.08.1991. 2 с.
10. Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат СПб., 1996. 214 с.

References

1. Umirov F. E. Investigation of the chemical properties of distillery wastewater from soda ash production. International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences, 2022, no. 2, pp. 4–8. (In Russ.).
2. Nasyrov R. R. Reduction of the environmental impact of soda ash production waste: PhD thesis in technical sciences, Ufa State Petroleum Technology University, Ufa, 2008, 17 pp. (In Russ.).
3. Balevskaya Ya. D. Waste-free technology for soda ash production using membrane processes. Molodoy Ucheny, 2018, no. 48 (234), pp. 9–12. (In Russ.).
4. Recycling of soda ash production waste. Ecology Handbook [online]. Available at: <https://ru-ecology.info/> (accessed May 9, 2024). (In Russ.).
5. Gladun V. D., Andreeva N. N., Nilov A. P., Voloshkin A. P. et al. Method for producing fine-grained wollastonite: RF Patent No. 2090501, IPC C01B 33/24; filed Jan. 17, 1996; published Oct. 20, 1997, 7 pp. (In Russ.).
6. Manakova A. V., Loktyushina A. A., Kutyanin L. I., Bogachev E. V. et al. Synthetic wollastonite and method for its production: RF Patent No. 2181105, IPC C01B 33/24; filed Sept. 1, 2000; published Apr. 10, 2002, 4 pp. (In Russ.).
7. Yarusova S. B., Panasencko A. E., Gordienko P. S., Zemnukhova L. A. Method for producing wollastonite from silicon-containing plant raw materials: RF Patent No. 2770075, IPC C01B 33/24, C09C 1/28, C09C 1/02, D21C 1/06; filed June 29, 2021; published Apr. 14, 2022, 9 pp. (In Russ.).
8. Gladun V. D., Andreeva N. N., Nilov A. P., Voloshkin A. P. et al. Method for producing fine-grained wollastonite: RF Patent No. 2090501, IPC C01B 33/24; filed Jan. 17, 1996; published Sept. 20, 1997, 6 pp. (In Russ.).
9. Kliger A. B., Okopnaya N. T., Kogos A. Yu., Peres F. S. et al. Method for producing wollastonite: USSR Patent No. 1671614, IPC C01B 33/24; filed May 11, 1989; published Aug. 23, 1991, 2 pp. (In Russ.).
10. Korneev V. I., Danilov V. V. Liquid and soluble glass. St. Petersburg: Stroizdat SPb., 1996, 214 pp. (In Russ.).

Информация об авторе

А. Д. Николаева — аспирант.

Information about the author

A. D. Nikolaeva — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 19.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 19.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020

ГИДРИРОВАНИЕ КАРВОНА НА ПЛАТИНОВЫХ И ЗОЛОТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**Татьяна Юрьевна Осадчая¹, Кирилл Андреевич Никитин², Егор Павлович Смирнов³,
Наталья Владимировна Сальникова⁴, Андрей Владимирович Афинеевский⁵**

^{1–5}Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

¹osadchayaty@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

²kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

³smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

⁴nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁵afineevskii@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Аннотация

Исследовано жидкофазное гидрирование карвона с использованием катализаторов 0,7%Pt/Al₂O₃ и 1,1%Au/Al₂O₃ при температуре 305 К и давлении до 28 атм в толуоле. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Au/Al₂O₃ для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности. Настоящее исследование может стать основой для разработки новых технологий получения карвакрола с высокими селективностью и выходом, что имеет важное значение для повышения эффективности и устойчивости химических процессов в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова:

жидкофазное гидрирование, платиновые катализаторы, золотые катализаторы, карвон, карвакрол

Благодарности:

статья выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 25-23-20064).

Финансирование:

работа осуществлена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004) и согласована с координационным планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

Для цитирования:

Осадчая Т. Ю., Никитин К. А., Смирнов Е. П., Сальникова Н. В., Афинеевский А. В. Гидрирование карвона на платиновых и золотых катализаторах под давлением // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 109–111. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020.

Original article

HYDROGENATION OF CARVONE ON PLATINUM AND GOLD CATALYSTS UNDER PRESSURE

Tatiana Yu. Osadchaya¹, Kirill A. Nikitin², Egor P. Smirnov³, Nataia V. Salnikova⁴, Andrei V. Afineevskii⁵

^{1–5}Ivanovo State University of Chemical and Technology, Ivanovo, Russia

¹osadchayaty@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

²kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

³smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

⁴nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁵afineevskii@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Abstract

Liquid-phase hydrogenation was studied carvone using 0.7 % Pt/Al₂O₃ and 1.1 % Au/Al₂O₃ catalysts at 305K and pressure up to 28 atmospheres in toluene. The results demonstrate the potential of using the Au/Al₂O₃ catalyst for efficient and selective hydrogenation of carvone in industry. This study can be the basis for developing new technologies for producing carvacrol with high selectivity and yield, which is important for improving the efficiency and sustainability of chemical processes in various industries.

Keywords:

liquid-phase hydrogenation, platinum catalysts, gold catalysts, carvone, carvacrol

Acknowledgments:

the article was prepared with the support by a grant from the Russian Science Foundation (№ 25-23-20064).

Funding:

this work was performed as part of State Task no. FZZW-2024-0004. It was coordinated with the R&D of the Russian Academy of Sciences' Scientific Council on Physical Chemistry for 2025.

For citation:

Osadchaya T. Yu., Nikitin K. A., Smirnov E. P., Salnikova N. V., Afineevskii A. V. Hydrogenation of carvone on platinum and gold catalysts under pressure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 109–111. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020.

Введение

Карвон, обладающий тремя различными функциональными группами, является сложным объектом для селективного гидрирования, эндо- и экзо- $>C=C<$ -связи и карбонильная группа обладают различной реакционной способностью. До настоящего времени опубликовано не так много исследований трансформации карвона при восстановлении, в большинстве из которых предлагаются сверхкритические условия реакции и/или использование токсичных химических веществ [1–3]. При этом достижение высокоселективного восстановления карвона остается актуальной проблемой [1]. Цель исследования — увеличение селективности по карвакролу, который является химиопротекторным агентом и используется в противоопухолевых фармацевтических композициях.

Результаты исследований

Прекурсор катализатора 1,1 %Au/Al₂O₃ готовили из H₂AuCl₄ (99,999 % Sigma Aldrich). Аналогично получали 0,7% Pt/Al₂O₃. Загрузка катализатора в реактор составляла 0,02 г. Масса карвона — 2,3 г. Оба катализатора имели средний диаметр частиц 75 мкм. Активацию катализатора проводили в вертикальном трубчатом стеклянном реакторе с неподвижным слоем. Гидрирование под давлением проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 75 см³ (Parr), оснащенный системой подачи H₂ (GCE-Druva). Температура поддерживалась на уровне 300 ± 1 К с помощью электронного контроллера. Конструкция реакторов обеспечивала: герметичное введение реагентов в растворитель; отбор проб в процессе реакции без остановки системы; продувку всех газовых линий инертным газом и водородом. Концентрации исходного вещества и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии, оснащенной капиллярной колонкой Stabilwax и инжектором с делением потока для масс-спектрометрического и пламенно-ионизационного детекторов. Обработка данных проводилась с использованием программного комплекса TotalChrom.

Конверсия карвона (X) рассчитывалась по формуле:

$$X = (C_{\text{карвон исх}} - C_{\text{карвон в момент времени}}) / C_{\text{карвон исх}}.$$

Селективность по карвакролу (S , %) определяли как:

$$S = C_{\text{карвакрол в момент времени}} \cdot 100 \% / (C_{\text{карвакрол исх}} - C_{\text{карвакрол в момент времени}}).$$

Кинетика жидкофазного гидрирования карвона исследовали на свежевосстановленном катализаторе.

Каталитическая активность определялась по кинетическим кривым зависимости скорости превращения (R , мин⁻¹) от времени реакции. Активность также оценивали на основе хроматографических данных кинетической зависимости скорости конверсии карвона от времени реакции (R , моль_{карвон} моль_{Au}⁻¹ с⁻¹).

Выводы

Установлены рекомендуемые условия гидрирования карвона до карвакрола — катализатор — Au/Al₂O₃, растворитель — толуол, температура — 305 К и давление — 20 атм. Показано, что селективность по карвакролу под давлением до 20 атм достигает 99 % за 30 ч.

Список источников

1. Demidova Y. S., Suslov E. V., Simakova O. A., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Simakova I. L., & Murzin D. Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 142–148.
2. Melo C. I., Bogel-Lukasik R., Bogel-Lukasik E. Combination of supercritical carbon dioxide and ionic liquid in a novel assembly of carvacrol // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 61. P. 191–198.
3. Montero G. E. R., Stassi J. P., de Miguel S. R., Zgolicz P. D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity // React. Chem. & Eng. 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149.

References

1. Demidova Y. S., Suslov E. V., Simakova O. A., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Simakova I. L., & Murzin D. Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 142–148.

2. Melo C.I., Bogel-Lukasik R., Bogel-Lukasik E. Combination of supercritical carbon dioxide and ionic liquid in a novel assembly of carvacrol // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 61. P. 191–198.
3. Montero G. E. R., Stassi J. P., de Miguel S. R., Zgolicz P. D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity // *React. Chem. & Eng.* 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149.

Информация об авторах

Т. Ю. Осадчая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
К. А. Никитин — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
Е. П. Смирнов — аспирант;
Н. В. Сальникова — аспирант;
А. В. Афинеевский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

T. Yu. Osadchaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
K. A. Nikitin — PhD (Technic), Researcher;
E. P. Smirnov — Graduate Student;
N. V. Salnikova — Graduate Student;
A. V. Afineevskii — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 04.09.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 04.09.2025; accepted for publication 08.09.2025.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) С РАЗВИТОЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Софья Владимировна Петрова¹, Ольга Владимировна Токко², Максим Владимирович Смирнов³, Александра Владимировна Кадетова⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1, 2, 4}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

^{3–5}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*soniapetrova27@yandex.ru*

²*solvak@yandex.ru*

³*m.smirnov@ksc.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств кристаллов ниобата лития, активированных ионами празеодима ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$) в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,4 мол. %. Изучены спектры возбуждения и эмиссии при длинах волн 464 и 350 нм, соответствующих внутриконфигурационным переходам и межвалентному переносу заряда (IVCT). Установлено, что интенсивность люминесценции в области 617 нм ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переход) достигает максимума при концентрации $\text{Pr}^{3+} \approx 0,16$ мол. %, после чего наблюдается эффект концентрационного тушения. Проведено сравнение экспериментальных и теоретических значений полосы IVCT, выявлена частичная корреляция с концентрацией дефектов Nb_Li в решетке. Обнаружено, что дефекты Nb_Li играют ключевую роль в регулировании безызлучательных процессов и повышении квантового выхода люминесценции.

Ключевые слова:

кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центры люминесценции, дефекты

Для цитирования:

Петрова С. В., Токко О. В., Смирнов М. В., Кадетова А. В., Палатников М. Н. Люминесцентные свойства кристаллов ниобата лития ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) с развитой дефектной структурой // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 112–117. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021.

Original article

LUMINESCENT PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) CRYSTALS WITH A DEVELOPED DEFECT STRUCTURE

Sofia V. Petrova¹, Olga V. Tokko², Maksim V. Smirnov³, Aleksandra V. Kadetova⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

^{3–5}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*soniapetrova27@yandex.ru*

²*solvak@yandex.ru*

³*m.smirnov@ksc.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

⁵*m.palatnikov@ksc.ru*

Abstract

This research presents the results of a comprehensive investigation into the luminescent properties of lithium niobate crystals doped with praseodymium ions ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}^{3+}$) across a concentration range from 0.008 to 0.4 mol. %. Excitation and emission spectra were measured at wavelengths of 464 nm and 350 nm, corresponding to intraconfigurational 4f–4f electronic transitions and intervalence charge transfer (IVCT) processes. The luminescence intensity observed at 617 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition) exhibited a maximum at a Pr^{3+} concentration of approximately 0.16 mol.%, followed by a decline attributed to concentration quenching effects. Comparative analysis of the theoretical and experimental IVCT band positions revealed a partial correlation with the concentration of Nb_Li defects within the crystal lattice. The results indicate that Nb_Li defects exert a significant influence on the regulation of non-radiative relaxation pathways and contribute substantially to the enhancement of the quantum efficiency of praseodymium luminescence.

Keywords

lithium niobate crystals, photoluminescence, luminescence centers, defects

For citation:

Petrova S. V., Tokko O. V., Smirnov M. V., Kadetova A. V., Palatnikov M. N. Luminescent properties of lithium niobate ($\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$) crystals with a developed defect structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 112–117. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.021.

Введение

Кристаллы ниобата лития (LiNbO_3), легированные ионами празеодима (Pr^{3+}), являются перспективными материалами для оптических применений благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам и широко применяются в нелинейной оптике, лазерных технологиях, оптической спектроскопии и устройствах телекоммуникаций [1]. Ионы Pr^{3+} в структуре LiNbO_3 выступают как эффективные люминофорные центры, обеспечивая яркое излучение в красной ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) и сине-зеленой ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) областях спектра при возбуждении ультрафиолетовым светом, например, на длине волны 365 нм [2].

Однако эффективность люминесценции сине-зеленого свечения снижается с ростом температуры из-за интервалентного переноса заряда (IVCT) от Pr^{3+} к Nb^{5+} , что ведет к безызлучательному тушению излучения. Спектроскопические исследования подтверждают наличие IVCT-состояний, влияющих на интенсивность и спектральные характеристики люминесценции [2].

Результаты исследований

В ходе исследования спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения кристаллов ниобата лития, легированных празеодимом (Pr), зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра Techcomp FL970. Были получены спектры люминесценции для кристаллов, активированных ионами празеодима (Pr^{3+}) в диапазоне концентраций от 0,008 до 0,4 мол. %. На основании результатов анализа спектров возбуждения исследуемых кристаллов, возбуждение проведено в полосах с наибольшей интенсивностью, одно из которых связано с возбуждением внутриконтинуальных $4f-4f$ переходов иона Pr^{3+} . Сравнительный анализ полученных кривых позволил выявить концентрационные особенности люминесцентных свойств в видимой области для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008–0,4 мол. %).

Спектры возбуждения ионов Pr^{3+} в кристаллических матрицах в области 450–550 нм демонстрируют характерную структуру, обусловленную электронными переходами внутри $4f^2$ -конфигурации.

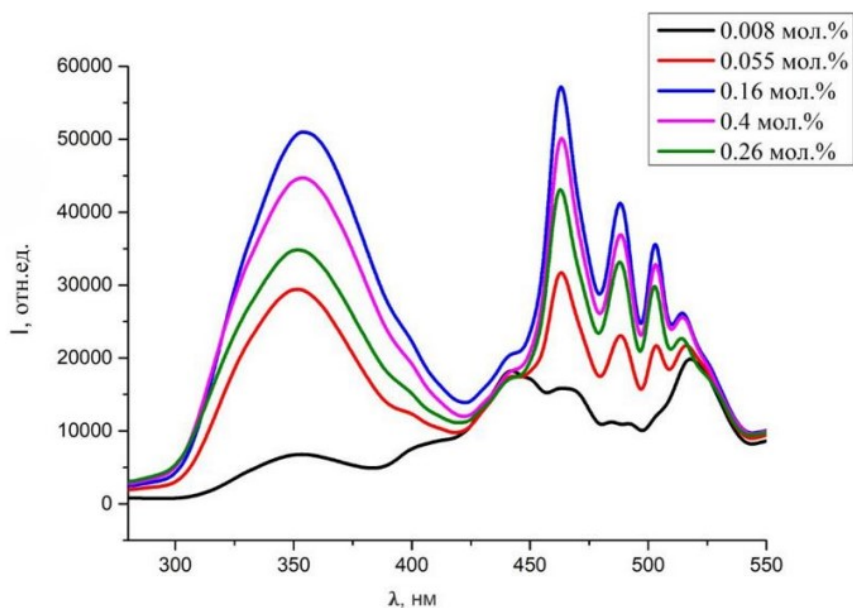


Рис. 1. Спектры возбуждения полосы при 617 нм в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$

В кристаллах LiNbO_3 ионы Pr^{3+} в кристаллической решетке замещают ионы Li^+ . Ионы празеодима при этом смещаются в сторону ближайшей кислородной плоскости для компенсации локального заряда. Такое смещение приводит к возникновению выраженного симметричного кристаллического поля, которое способствует активации запрещенных $f-f$ переходов и усиливает наблюдаемую интенсивность эмиссионной полосы 617 нм [3]. Наблюдаемые спектральные

особенности согласуются с теоретическими данными для f-f переходов редкоземельных ионов в кристаллическом поле [3, 4].

Для расчета энергии межвалентного зарядового переноса (IVCT) в данной работе была применена методика, основанная на линейной зависимости энергии IVCT от отношения оптической электроотрицательности иона переходного металла к кратчайшему межатомному расстоянию между ионами Pr^{3+} и M^{n+} :

$$\text{IVCT}(\text{Pr}^{3+}, \text{cm}^{-1}) = 58\,800 - 49\,800 \frac{\chi(\text{Mn})}{d(\text{Pr}-\text{Mn})}, \quad (1)$$

где $\chi_{\text{опт}}(\text{M}^{n+})$ — оптическая электроотрицательность; $d(\text{Pr}^{3+}-\text{M}^{n+})$ — минимальное межатомное расстояние [5]. Рассчитанные значения положения IVCT представлены в табл. 1, где также приведены экспериментальные значения полосы IVCT в качестве сравнения, полученные из рис. 1.

Таблица 1

Зависимость параметров IVCT от концентрации Pr^{3+} в кристалле ниобата лития

Образец	1	2	3	4	5
Концентрация примеси, мол. %	0,008	0,055	0,16	0,26	0,4
$\text{IVCT}_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	28712	28373	28424	28583	28642
$\text{IVCT}_{\text{теор}}, \text{нм}$	348,3	352,4	351,8	349,9	349,1
$\text{IVCT}_{\text{эксп}}, \text{нм} (\pm 0,2 \text{ нм})$	353,4	351,7	353,8	354	351,7
$\Delta(\text{IVCT}), \text{нм}$	5,1	0,7	2,0	4,1	2,6

Из табл. 1 видно, что при низком содержании празеодима (1 и 2 образец) наблюдается заметное смещение полосы IVCT в длинноволновую область спектра, однако экспериментальное значение данной IVCT смещается в противоположную сторону. При этом наилучшее совпадение теоретически рассчитанной и экспериментальной полос IVCT достигается в образце № 2. Дальнейшая корреляция между данными величинами достаточно слабая.

В табл. 2 представлены значения длин волн, соответствующие характерным электронным переходам в ионе празеодима (Pr^{3+}), находящемся в кристаллической матрице. Ионы Pr^{3+} изначально находятся в невозбужденном основном состоянии — мультиплет $^3\text{H}_4$. При оптическом возбуждении ионы Pr^{3+} можно перевести на более высокие энергетические уровни с учетом спин-орбитального взаимодействия. Стоит отметить, что есть полосы при 400, 514 и 526 нм, природа которых, насколько известно из литературных данных, остается не известной. Возможно, ряд данных полос может быть обусловлен возбуждением иона Pr^{3+} не с основного состояния $^3\text{H}_4$, а с более высоких метастабильных уровней энергии. Это может быть связано с тем, что мы регистрируем статическую фотолюминесценцию, не меняющуюся во времени, т. е. существует вероятность поглощения фотона ионом Pr^{3+} , находящегося в одном из метастабильных состояний. Для проверки данной гипотезы необходимы дополнительные исследования во времени, когда возбуждение интенсивности люминесценции происходит в импульсном режиме. Из диаграммы уровней энергии иона Pr^{3+} можно предположить, что полоса при 514 нм может быть обусловлена $^3\text{H}_5 \rightarrow ^1\text{I}_6$ переходом.

В зависимости от концентрации примеси в кристалле изменяется интенсивность полос возбуждения. Максимальная интенсивность полос наблюдается в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,16 мол. %), минимальная — в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008 мол. %). При этом в спектре последнего кристалла наблюдается не полное формирование характеристических f-f переходов ионов Pr^{3+} в виду малой концентрации примеси в кристалле. Стоит отметить, что зависимость интенсивности полос от концентрации примеси в кристалле является немонотонной. Увеличение концентрации Pr до 0,16 мол. % приводит к увеличению интенсивности полос возбуждения, последующий рост концентрации Pr^{3+} до 0,4 мол. % ведет сначала к падению интенсивности полос ($[\text{Pr}] = 0,26$ мол. %), а затем к ее росту ($[\text{Pr}] = 0,4$ мол. %).

Таблица 2

Соотношение полос в спектре возбуждения с характеристическими переходами иона Pr^{3+}

Длина волны (нм)	446	464	492	502
Электронный переход	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции при возбуждении 464 нм, соответствующем переходу в область возбужденного состояния $^1\text{I}_6$, демонстрирует ярко выраженные полосы эмиссии в красной области спектра. Полосы излучения в диапазоне 600–650 нм обусловлены $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переходом [2], а также широкая полоса при 715 нм — $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ переходом [2] иона Pr^{3+} . Данная картина соответствует типичному спектру эмиссии Pr^{3+} в оксидных кристаллах при оптическом возбуждении, как это подробно рассмотрено в работе [2]. Из рис. 2 видно, что интенсивность испускания $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ перехода сильно зависит от концентрации легирующей примеси.

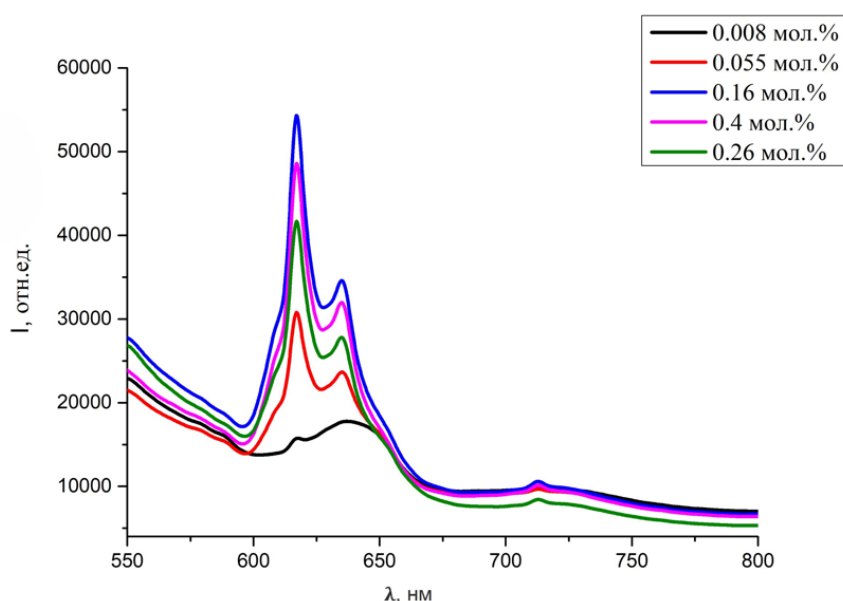


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Pr}$ (0,008–0,4 мол. %) при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 464$ нм

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности люминесценции полосы при 617 нм (характерный $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ переход иона Pr^{3+}) от концентрации Pr^{3+} в кристалле при возбуждении излучением с длиной волны 464 нм. Рассматриваемые концентрации составляют 0,008, 0,055, 0,16, 0,26 и 0,4 мол. %. Видно, что с увеличением концентрации активного центра наблюдается сначала рост интенсивности люминесценции: максимальная интенсивность достигается при 0,16 мол. %, что может быть связано с увеличением числа центров поглощения ионов Pr^{3+} , участвующих в процессе люминесценции. Однако при дальнейшем увеличении концентрации до 0,26 мол. % наблюдается снижение интенсивности, что связано с началом процессов концентрационного тушения, а при $\text{Pr} = 0,4$ мол. % наблюдается относительно небольшое увеличение интенсивности люминесценции.

Такая зависимость может быть обусловлена усилением межионных взаимодействий между ионами Pr^{3+} при их высоком содержании. Одним из основных механизмов является кросс-релаксация, при которой возбужденный ион Pr^{3+} передает часть своей энергии соседнему иону без излучения фотона, что снижает квантовый выход люминесценции. Также вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия и, при высоких концентрациях, образование безызлучательных центров. Оптимальной концентрацией Pr^{3+} , обеспечивающей максимальную эффективность люминесценции для данных кристаллов, является 0,16 мол. %. Превышение этой концентрации приводит к снижению

интенсивности из-за конкуренции между излучательными и безызлучательными каналами релаксации. Насколько нам известно из литературных данных исследований, концентрационного тушения ионов Pr^{3+} в кристаллах ниобата лития ранее не проводили, в других материалах концентрационное тушение достигается при $[\text{Pr}] = 0,2\text{--}0,3$ мол. % [1, 2].

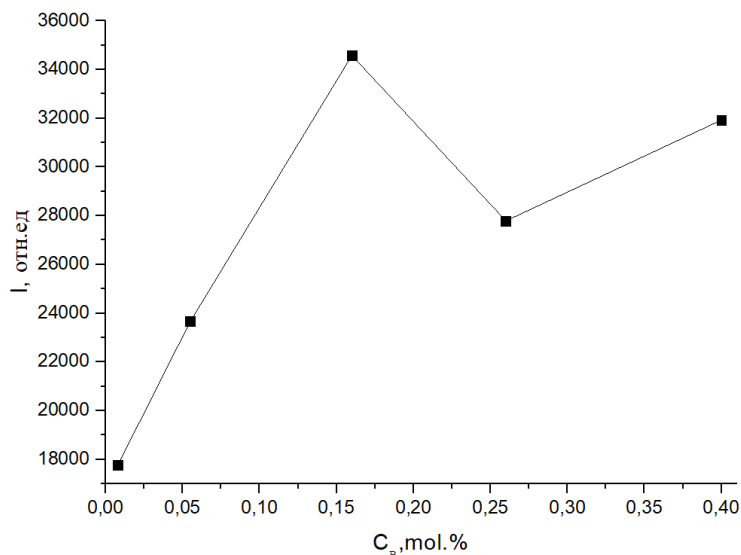


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции полосы при 617 нм от концентрации ионов Pr^{3+} в кристалле

Изменение интенсивности люминесценции для образцов 3, 4 и 5 в зависимости от концентрации легирующей примеси коррелирует с изменением концентрации дефектов Nb_{Li} (табл. 3).

Таблица 3

Количество дефектов в исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Pr}$

Дефекты	Номер образца				
	1	2	3	4	5
	Концентрация Pr, мол. %				
	0,008	0,055	0,16	0,26	0,4
Nb_{Li}	0,013	0,011	0,014	0,006	0,01
$\text{Nb}_{\text{окт}}$	—	0,015	0,017	0,022	0,015
$\Sigma(\text{Nb}_{\text{Li}} + \text{Nb}_{\text{окт}})$	0,013	0,026	0,031	0,028	0,026

В концентрационной области $[\text{Pr}] = 0,16\text{--}0,4$ мол. % дефекты Nb_{Li} регулируют эффект концентрационного тушения люминесценции празеодима в решетке кристалла. Высокая концентрация дефектов Nb_{Li} препятствует взаимодействию ионов Pr^{3+} между собой и, как следствие, доля безызлучательной релаксации уменьшается. При малой концентрации дефектов Nb_{Li} концентрационное тушение люминесценции ионов Pr^{3+} доминирует, что приводит к уменьшению квантовой эффективности люминесценции. Отсутствие корреляции между дефектами Nb_{Li} и интенсивностью люминесценции в образцах 1 и 2 связана с тем, что при концентрации $[\text{Pr}] = 0,008\text{--}0,055$ мол. % еще не достигнуты концентрационные эффекты, и ионы Pr^{3+} ведут себя как независимые центры люминесценции.

Выводы

Легирование празеодимом приводит к формированию ярко выраженных полос люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Установлено, что спектры возбуждения включают как широкую полосу с максимумом при 350 нм, обусловленную межвалентными переходами, так и узкие полосы в диапазоне 450–550 нм, соответствующие внутриконфигурационным f-f переходам. Максимальная

интенсивность люминесценции достигалась при концентрации $[Pr] = 0,16$ мол. %, что можно связать с оптимальным количеством центров поглощения. Динамика изменения интенсивности люминесценции полосы при 617 нм в диапазоне концентраций $[Pr] = 0,16–0,4$ мол. % коррелирует с изменением дефектов Nb_{Li} и, как следствие, они выступают регулятором концентрационного тушения люминесценции иона Pr^{3+} .

Список источников

1. Lazarowska A., Mahlik S., Marek G., Malinowski M. High pressure luminescence and time resolved spectra of $LiNbO_3:Pr^{3+}$ // *Photonics Lett. Pol.* 2011. V. 3, No. 2. P. 67–69.
2. Boutinaud P., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds // *J. Lumin.* 2007. V. 122–123. P. 430–433. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.01.198.
3. Lorenzo A., Bausá L. E., Solé J. G. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium niobate single crystals: f–d transitions and excitation dynamics // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51, No. 24. P. 16643.
4. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of temperature on luminescence of $LiNbO_3$ crystals single-doped with Sm^{3+} , Tb^{3+} , or Dy^{3+} ions // *Crystals*. 2020. Vol. 10, No. 11. P. 1034. doi: 10.3390/cryst10111034
5. Boutinaud P., Cavalli E., Bettinelli M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} - or Tb^{3+} -doped $YNbO_4$ and $CaNb_2O_6$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19, No. 38. P. 386230. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386230.

References

1. Lazarowska A., Mahlik S., Marek G., Malinowski M. High pressure luminescence and time resolved spectra of $LiNbO_3:Pr^{3+}$ *Photonics Lett. Pol.*, 2011, vol. 3, No. 2, pp. 67–69.
2. Boutinaud P., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds *J. Lumin.* 2007, vol. 122–123, pp. 430–433. doi: 10.1016/j.jlumin.2006.01.198.
3. Lorenzo A., Bausá L. E., Solé J. G. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium niobate single crystals: f–d transitions and excitation dynamics *Phys. Rev. B.* 1995, vol. 51, No. 24, pp. 16643.
4. Lisiecki R., Macalik B., Kowalski R., Komar J., Ryba-Romanowski W. Effect of temperature on luminescence of $LiNbO_3$ crystals single-doped with Sm^{3+} , Tb^{3+} , or Dy^{3+} ions *Crystals*, 2020, vol. 10, No. 11, pp. 1034. doi: 10.3390/cryst10111034
5. Boutinaud P., Cavalli E., Bettinelli M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} - or Tb^{3+} -doped $YNbO_4$ and $CaNb_2O_6$ *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, vol. 19, No. 38, pp. 386230. doi:10.1088/0953-8984/19/38/386230.

Информация об авторах

С. В. Петрова — аспирант;

О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

А. В. Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер;

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

Information about the authors

S. V. Petrova — Graduate Student;

O. V. Tokko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;

M. V. Smirnov — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

A. V. Kadetova — PhD (Physics and Mathematics), Engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering Science), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 662.613.1:621.928.8:622.765
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.022

ПОДГОТОВКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ирина Валерьевна Кунилова¹, Анастасия Андреевна Писарева², Илья Алексеевич Зеновьев³

^{1–3}*Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н. В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*kunilova_i@ipkonran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7775-085X>*

²*anastndrvn@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4699-485>*

³*zenovev_i@ipkonran.ru, <https://orcid.org/0009-0000-1245-1202>*

Аннотация

Исследована возможность снижения содержания недожога и предварительного извлечения железа из золошлаковых отходов сжигания угля для повышения эффективности выщелачивания ценных элементов. Установлено, что использование флотореагента КЭТГОЛ позволяет за 1 стадию извлечь до 43,2 % недожога. Определено влияние времени флотации на переход ценных элементов в пенный продукт. Выявлена закономерность повышения извлечения железа до 90 % при росте крупности частиц. Изучен элементный состав алюмосиликатного остатка, который может быть направлен на выщелачивание ценных элементов.

Ключевые слова:

золошлаковые отходы, флотация, недожог, магнитная сепарация, железосодержащий продукт

Для цитирования:

Кунилова И. В., Писарева А. А., Зеновьев И. А. Подготовка золошлаковых отходов сжигания угля к выщелачиванию ценных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 118–121. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.022.

Original article

PREPARATION OF COAL COMBUSTION ASH AND SLAG WASTE FOR LEACHING OF VALUABLE ELEMENTS

Irina V. Kunilova¹, Anastasia A. Pisareva², Ilya A. Zenovev³

^{1–3}*Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*kunilova_i@ipkonran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7775-085X>*

²*anastndrvn@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-4699-485>*

³*zenovev_i@ipkonran.ru, <https://orcid.org/0009-0000-1245-1202>*

Abstract

The possibility of reducing the content of underburnt and preliminary extraction of iron from coal ash and slag waste to improve the efficiency of valuable elements leaching has been studied. It has been established that the use of the flotation reagent KETGOL allows extracting from to 43.2 % of underburnt in one stage. The effect of flotation time on the transition of valuable elements to the foam product has been determined. A pattern of increasing iron extraction to 90 % with increasing particle size has been revealed. The elemental composition of the aluminosilicate residue, which can be used for leaching valuable elements, has been studied.

Keywords:

ash and slag waste, flotation, underburning, magnetic separation, iron-containing product

For citation:

Kunilova I. V., Pisareva A. A., Zenovev I. A. Preparation of coal combustion ash and slag waste for leaching of valuable elements // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 118–121. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.022

Введение

Стремительный рост населения Земли требует значительного расширения сырьевой базы для удовлетворения растущих потребностей в материалах [1–3]. В этих условиях крайне важно найти альтернативные источники сырья, одними из которых могут стать золошлаковые отходы (ЗШО) — побочный продукт сжигания угля на теплоэлектростанциях. В состав ЗШО входит значительное количество ценных

элементов, включая алюминий, железо, а также редкие и рассеянные металлы такие, как кобальт, марганец, титан, цирконий и другие [4–5]. Разработка технологии извлечения элементов из ЗШО представляет собой перспективное направление, одновременно позволяющее снизить техногенную нагрузку на окружающую среду при размещении отходов теплоэнергетического комплекса [6].

Ограничением к широкому внедрению технологий по извлечению компонентов ЗШО является низкая эффективность процесса выщелачивания, что обусловлено в том числе присутствием недожога. Недожженный углерод имеет относительно высокую удельную поверхность и пористую структуру, что свидетельствует о его способности сорбировать ценные элементы [7].

Содержание недожога, в зависимости от вида ископаемого топлива и параметров его сжигания, может достигать до 20 % и более. Так, материалы с максимальным его содержанием образуются в результате слоевого сжигания угля. При слоевом сжигании уголь поступает на колосниковую решетку, в полотно которой при повороте рукоятки образуются отверстия, через которые сбрасывается шлак в виде спекшихся или расплавленных кусковых отложений. Тонкодисперсные примеси (летучая зола) улавливаются циклонами и электрофильтрами. Таким образом, золошлаковые отходы представляют собой механическую смесь шлака (крупность 0,3–30 мм) и золы (крупность 3,5–100 мкм). В свою очередь, более низкая температура слоевого сжигания угля (1100–1300 °С), в сравнении с факельным или циклонным методами (1300–1500 °С), способствует более высокому концентрированию ценных микроэлементов и вызывает интерес к разработке комплексной технологии переработки ЗШО слоевого сжигания угля.

На основании вышесказанного для подготовки золошлаковых отходов слоевого сжигания угля к выщелачиванию необходимо предварительное удаление недожога. Для выделения угольной фракции ЗШО применима флотация, поскольку, несмотря на высокую температуру в котле, поверхность недожога остается более гидрофобной по сравнению с минеральной составляющей угля. Помимо выделения недожога, представляется целесообразным извлечь железосодержащие компоненты с применением метода магнитной сепарации. Предварительное отделение железосодержащих частиц будет способствовать получению более чистых фильтратов выщелачивания. Кроме того, железосодержащий концентрат может быть использован в металлургии для производства ферросилиция, чугуна и стали.

Целью данной работы является определение оптимальных параметров подготовки золошлаковых отходов слоевого сжигания угля к выщелачиванию.

Результаты исследования

Перед проведением исследований по извлечению недожога и железа было изучено распределение содержаний компонентов в различных классах крупности ЗШО (рис. 1). Анализ результатов, представленных на рис. 1, указывает на увеличение содержания углерода с 3,2 до 37,1 % с ростом размера частиц, что характерно для рассматриваемого материала. Средние классы крупности золошлаковых отходов характеризуются высоким содержанием железа, что делает перспективным его извлечение для дальнейшего использования.

В процессе выделения недожога из ЗШО определяющим фактором для оптимизации комплексной переработки отходов является селективность применяемых реагентов к целевому компоненту — углероду. Для эффективного последующего выщелачивания ценных элементов зольность пенных продуктов должна быть сведена к минимуму. Это не только обеспечит максимальное обогащение камерных продуктов минеральными компонентами, но и позволит направить обеззоленный пенный продукт на повторное использование.

При флотации золошлакового материала из класса крупности $-0,2 + 0,071$ мм с применением реагента КЭТГОЛ (4 кг/т) и продолжительностью процесса 6 мин выделено 46,2 % недожога. Снижение расхода реагента с 4 до 1 кг/т привело к уменьшению извлечения недожога до 37,5 %. При расходах 1 и 4 кг/т зольность пенных продуктов составляет 68,5 и 78,0 % соответственно, при этом через каждые 2 мин количество ценных элементов, извлекающихся в концентрат одновременно с недожогом, растет (рис. 2).

Согласно представленным на рис. 2 результатам, максимальное извлечение зольных частиц приходится на интервал от 4 до 6 мин при наибольшем расходе КЭТГОЛа. В свою очередь, извлечение углерода за последние 2 мин возрастает не более, чем на 3 %. Это указывает на целесообразность

снижения времени флотации для сохранения возможного количества минеральных примесей в камерном продукте с целью их последующего выщелачивания. Содержание углерода в камерном продукте не превышает 2,6 %, что в 1,5 раза меньше исходного количества. После проведения перемешивных операций и повышения качества пенный продукт может быть использован как добавка к основному топливу в топках котлов.

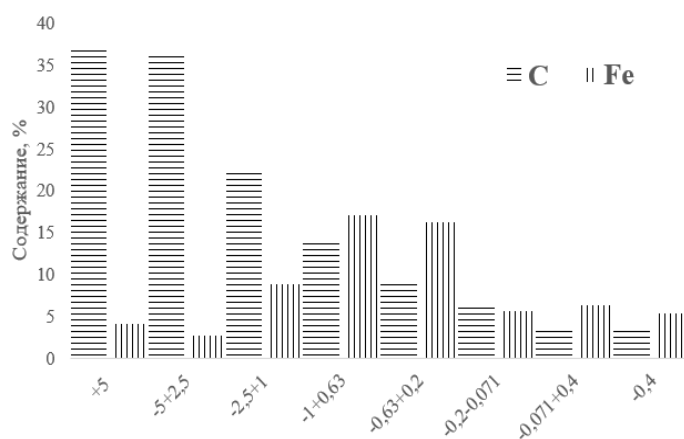


Рис. 1. Распределение содержаний недожога и железа в различных классах крупности ЗШО

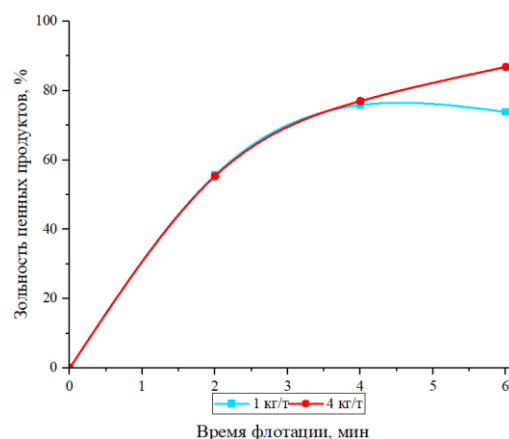


Рис. 2. Влияние времени флотации на извлечение сопутствующих ценных компонентов в концентрат

Следующим этапом исследования было изучение возможности извлечения железа с помощью мокрой магнитной сепарации в слабом поле. Экспериментально установлено, что увеличение крупности частиц ЗШО приводит к значительному повышению извлечения железа: с 40 до 90 %. Как было отмечено ранее, в первую очередь это обусловлено тем, что более крупные фракции содержат повышенное количество железа. Кроме того, крупные железосодержащие частицы обладают большей магнитной восприимчивостью и имеют меньшую удельную поверхность, что снижает влияние сил поверхностного натяжения и облегчает их отделение от немагнитной фракции.

Рентгенофазовым анализом показано, что железо в магнитном концентрате находится в основном в форме магнетита. Элементным анализом установлено содержание ценных металлов в алюмосиликатном остатке класса крупности $-1 + 0,63$ мм (табл.).

Таблица

Содержание ценных элементов в алюмосиликатном остатке

Элемент	Al	Fe	Ca	Ti	Co	Mn	Zr	V	Sr
Содержание, %	11,3	7,37	4,1	0,4	0,04	0,07	0,05	0,03	0,2

С учетом сложных фазовых превращений железосодержащих минералов в процессе сжигания угля, можно предположить, что некоторая часть железа (7,37 %) остается связанной в составе стекловидной фазы. Согласно данным таблицы и исходным содержаниям элементов в ЗШО более половины соединений кобальта и марганца перешло в магнитный концентрат, что повышает его качество из-за легирующих свойств рассматриваемых металлов. Содержания остальных элементов немного повысились, что указывает об успешном проведении предварительной обработки образцов перед кислотным выщелачиванием ценных металлов.

Выводы

По результатам работы подобраны оптимальные режимы проведения флотационного извлечения недожога и выделения магнитного продукта для подготовки образцов золошлаковых отходов к выщелачиванию. Использование флотореагента КЭТГОЛ в количестве 4 кг/т при длительности

флотации 4 мин позволяет извлечь 43,2 % недожженного углерода при зольности пенного продукта не более 66 %. Проведение мокрой магнитной сепарации крупных классов частиц позволяет выделить 90 % железа и при этом обогатить концентрат соединениями кобальта и марганца.

Таким образом, эффективное удаление примесей, препятствующих извлечению ценных металлов, является одним из факторов оптимизации технологии переработки золошлаковых отходов и значительного повышения ее экономической эффективности.

Список источников

1. Kuzin E. N., Mokrushin I. G., Kruchinina N. E. Assessment of the possibility of using leucoxene-quartz concentrate as raw material for production of aluminium and magnesium titanates // *Journal of Mining Institute*. 2023. V. 264. P. 886–894.
2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов промышленных производств // *Цветные металлы*. 2021. № 1. С. 13–18.
3. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диопсидсодержащих отходов обогащения // *Обогащение руд*. 2019. № 4. С. 38–43.
4. Lomanjaya F., Liu J. C. Intensified extraction of rare earth elements from coal fly ash // *Chem Technol Biotechnol*. 2023. V. 98. P. 2266–2273.
5. Лавриненко А. А., Крылов И. О., Кунилова И. В. Электросепарация золошлаковых отходов Каширской ГРЭС // *Экология и промышленность России*. 2023. Т. 27, № 11. С. 28–33.
6. Лавриненко А. А., Кунилова И. В., Гольберг Г. Ю. Влияние низкотемпературного обжига золы сжигания углей с щелочными реагентами на эффективность извлечения ценных компонентов // *ГИАБ*. 2023. № 10. С. 104–121.
7. Tsubouchi, N., Ohtsuka, Y., Hashimoto, H., Yamada, T., & Hashimoto, H. Chemical characterization of unburned carbon in coal fly ashes by use of TPD/TPO and LRS methods // *Environmental science & technology*. 2015. V. 49, № 8. P. 5189–5194.

References

1. Kuzin E. N., Mokrushin I. G., Kruchinina N. E. Assessment of the possibility of using leucoxene-quartz concentrate as raw material for production of aluminium and magnesium titanates // *Journal of Mining Institute*. 2023. V. 264. P. 886–894.
2. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Obtaining complex coagulants based on large-scale waste and industrial products // *Tsvetnye Metally*. 2021. № 1. pp. 13–18.
3. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Galaktionov S. S., and Krasnoshchekov A. N. Neutralization of sulfuric acid solutions during complex processing of diopside-containing processing wastes // *Obogashchenie Rud*. 2019. No. 4. P. 38–43.
4. Lomanjaya F., Liu J. C. Intensified extraction of rare earth elements from coal fly ash // *Chem Technol Biotechnol*. 2023. V. 98. P. 2266–2273.
5. Lavrinenko A. A., Krylov I. O., Kunilova I. V. Electric separation of ash and slag waste from Kashirskaya GRES // *Ecology and industry of Russia*. 2023. V. 27, № 11. P. 28–33.
6. Lavrinenko A. A., Kunilova I. V., Golberg G. Y. Influence of low-temperature calcination of coal ash with alkaline agents on efficiency of valuable component recovery // *MIAB*. 2023. № 10. P. 104–121.
7. Tsubouchi, N., Ohtsuka, Y., Hashimoto, H., Yamada, T., & Hashimoto, H. Chemical characterization of unburned carbon in coal fly ashes by use of TPD/TPO and LRS methods // *Environmental science & technology*. 2015. V. 49, № 8. P. 5189–5194.

Информация об авторах

И. В. Кунилова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Писарева — магистрант, инженер;

И. А. Зеновьев — студент, инженер.

Information about the authors

I. V. Kunilova — PhD (Technical Sciences), Senior Researcher;

A. A. Pisareva — Master's Student, engineer;

I. A. Zenovnev — Student, engineer.

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 66.099.2, 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.023

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ С ВЫСОКОЙ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $Mg(OH)_2$

**Алена Игоревна Сабурова^{1✉}, Артем Шамсутдинов²,
Валерий Владимирович Замашчиков³, Игорь Викторович Вальцифер⁴**

^{1, 2, 4}«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» — филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения
имени В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

¹saburova.a@itcras.ru✉

²shamsutdinov.a@itcras.ru

³albor@kinetics.nsc.ru

⁴igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Аннотация

Данное исследование направлено на разработку эффективных ингибиторов горения с высокой охлаждающей способностью на основе гидроксида магния. Метод распылительной сушки позволил получить сферические гидрофобные частицы с улучшенной сыпучестью. Созданы супрачастицы с ядром из дигидрофосфата калия и оболочкой из гидроксида магния, обеспечивающие комплексный эффект подавления горения.

Ключевые слова:

ингибиторы горения, супрачастицы, ПАВ, гидроксид магния, гидротермальный синтез, распылительная сушка

Для цитирования:

Сабурова А. И., Шамсутдинов А. Ш., Замашчиков В. В., Вальцифер И. В. Новые подходы к получению ингибиторов горения с высокой охлаждающей способностью с использованием $Mg(OH)_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.023.

Original article

NEW APPROACHES TO THE PRODUCTION OF COMBUSTION INHIBITORS WITH HIGH COOLING CAPACITY USING $Mg(OH)_2$

Alena I Saburova^{1✉}, Artem Sh Shamsutdinov², Zamashchikov V Vladimirovich³, Igor V. Valtsifer⁴

^{1, 2, 4}Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences — branch
of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Perm Federal Research Center of the Ural
Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

³Federal State Budgetary Institution of Science V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

¹saburova.a@itcras.ru✉

²shamsutdinov.a@itcras.ru

³albor@kinetics.nsc.ru

⁴igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Abstract

This study is aimed at developing effective combustion inhibitors with high cooling capacity based on magnesium hydroxide. The spray drying method made it possible to obtain spherical, hydrophobic particles with improved flowability. Supra particles with a core of potassium dihydrogen phosphate and a shell of magnesium hydroxide have been created, providing a dual fire extinguishing mechanism.

Keywords:

combustion inhibitors, supra particles, surfactants, magnesium hydroxide, hydrothermal synthesis, spray drying

For citation:

Saburova A. I., Shamsutdinov A. Sh., Zamashchikov V. V., Valtsifer I. V. New approaches to the production of combustion inhibitors with high cooling capacity using $Mg(OH)_2$ // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.023.

Наиболее распространенными в мире являются огнетушащие порошковые составы (ОПС) на основе фосфатов аммония, ингибирующие процессы горения, которые обладают высокой удельной эффективностью пожаротушения и способны тушить все классы пожаров [1, 2]. Однако они демонстрируют высокую гигроскопичность и склонность к агрегированию частиц, что отражается на физико-химических свойствах порошковой системы и ее стабильности при хранении [3].

В рамках настоящего исследования был рассмотрен и проанализирован подход к получению огнетушащих материалов на основе гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), обладающих высокой охлаждающей способностью. С этой целью использовался метод распылительной сушки, который включает создание тонкодисперсного аэрозоля путем распыления жидкой фазы через сопло под высоким давлением. Аэрозоль подвергается сушке горячим воздухом ($\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$) в сушильной камере. Применение данного метода обеспечивает получение частиц сферической формы и определенного распределения по размерам, что улучшает сыпучесть и снижают сцепление между частицами порошка. Для придания поверхности синтезированных частиц гидрофобных свойств их модифицировали с использованием полиметилгидросилоксана (ПМГС).

На первом этапе осуществлялось осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из раствора хлорида магния (MgCl_2) в присутствии гидроксида натрия (NaOH). В результате были получены частицы со средним размером 7,72 мкм. Полученную суспензию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (в соотношении 1/10 по массе к воде) подвергали распылительной сушке, после чего проводилась модификацию полученных частиц с использованием 5 % раствора ПМГС в гексане.

На втором этапе получали супрачастицы, ядро которых составляет дигидрофосфат калия ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а оболочка представляет собой наноразмерные частицы гидроксида магния [4]. Данный подход позволяет, с одной стороны, объединить в рамках одной структуры ингибирующее действие как материала ядра ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), связанное с образованием метафосфата калия, задерживающего диффузию кислорода из внешней среды к зоне возгорания, так и оболочки (наночастицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$), активно охлаждающей зону очага ниже температуры воспламенения выделяющимися в процессе разложения парами воды. С другой стороны, сферическая оболочка из гидрофобных наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которая формируется в процессе распылительной сушки за счет переноса наночастиц суспензии водяным паром из объема капель на поверхность, позволит, во-первых, изолировать гидрофильный материал ядра от действия влаги воздуха, во-вторых, снизить межчастичное взаимодействие за счет заданной сферической формы и супергидрофобных свойств поверхности.

Синтез наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осуществлялся по следующей схеме: в раствор соли $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 М и ПАВ цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) с массовой долей 1 % добавляли при перемешивании по каплям (2 мл/мин) раствор NaOH 2 М. Далее, для улучшенной кинетики химических реакций и кристаллизации проводился гидротермальный синтез в автоклавах при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ 18 ч. Затем гидроксид магния промыли от ПАВ водой и спиртом с использованием центрифуги со скоростью 5 тыс. об/в мин в течение 4 мин. Промытый осадок поместили в сушильный шкаф с температурой $120\text{ }^\circ\text{C}$ на 5 ч. Полученные наночастицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имели размер 190 нм.

На рис. 1 представлены сферические частицы, образовавшиеся в результате распылительной сушки суспензии осажденного $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Рис. 2 демонстрирует аналогичные по форме частицы, полученные путем распылительной сушки суспензии наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в растворе $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Распределение элементов по поверхности оболочки супрачастицы показывает преимущественное присутствие Mg. Распределение размеров синтезированных частиц представлено на рис. 3.

В проведенном исследовании определены реологические характеристики следующих мелкодисперсных порошковых материалов: частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученные в результате измельчения (И) и используемые в качестве компонентов ОПС; частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученные в результате распылительной сушки (РС); супрачастицы с соотношением компонентов $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — 2/1 (табл., рис. 4). Наименьшее значение когезии (0,28 кПа) показали сферические частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что указывает на их свободную текучесть и минимальную склонность к агрегации. В сравнении с ними супрачастицы имеют более высокое значение когезии (0,63 кПа), что свидетельствует об увеличении сил сцепления между частицами порошка. С другой стороны, мелкодисперсные порошки исходных материалов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, применяемых в системах пожаротушения, демонстрируют затрудненное течение, характеризуемое значениями когезии, равными 2,09 и 1,19 кПа соответственно.

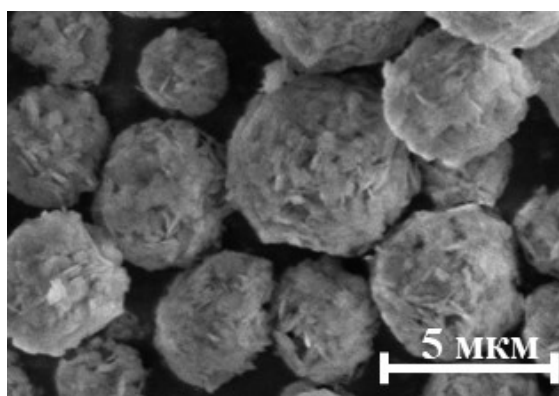


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц, полученные методом распылительной сушки суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$

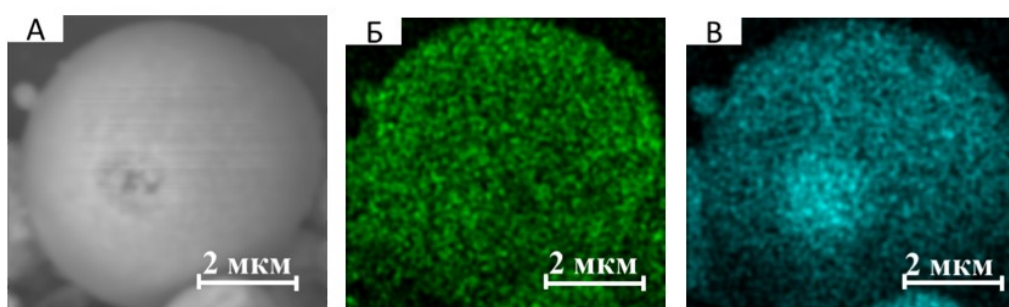


Рис. 2. Супрачастица с соотношением компонентов $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{KH}_2\text{PO}_4$ — 2/1 (а), с распределением Mg (б) и P (в) по поверхности оболочки

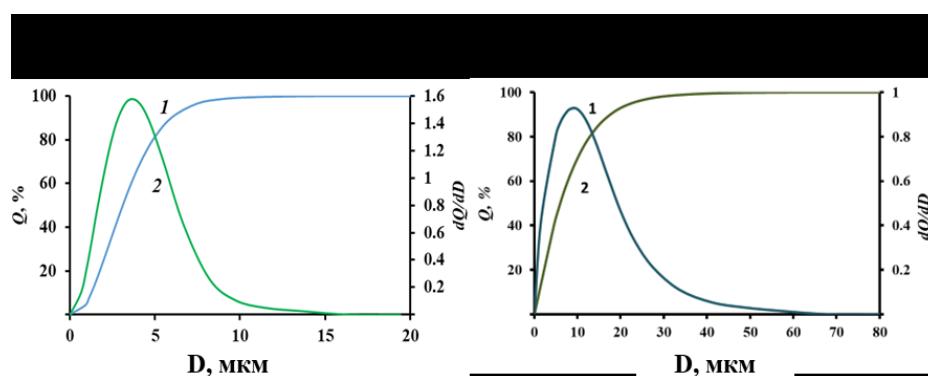


Рис. 3. Распределение размеров частиц, полученных методом распылительной сушки: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (а) и $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{KH}_2\text{PO}_4$ — 2/1 (б), где 1 — интегральное распределение; 2 — дифференциальное распределение

Таблица

Реологические характеристики порошковых материалов

Материал	Когезия, кПа	Коэффициент функции истечения (КФИ) [5]
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (И)	2,09	2,29
KH_2PO_4 (И)	1,19	3,62
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{KH}_2\text{PO}_4$ — 2/1 (РС)	0,63	6,70
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (РС)	0,28	15,19

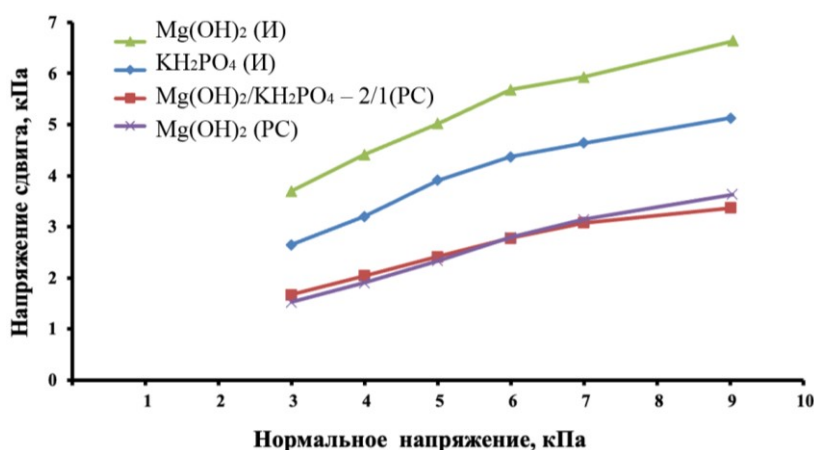


Рис. 4. Результаты сдвигового теста порошковых материалов

Кроме того, было проведено исследование влияния частиц порошков на скорость распространения пламени пропано-воздушной смеси (4 % C_3H_8 + 96 % воздух) с использованием экспериментального стенда. Пламя стабилизировалось на выходе вертикальной кварцевой трубки диаметром 5 мм. Визуализация проводилась с помощью высокоскоростной камеры в сочетании с импульсным лазером. На изображениях, представленных на рис. 5а, б, показано сравнение формы пламени без добавления частиц и при их наличии в потоке. Для оценки высоты пламени применялся оптический фильтр, отсекающий красный спектральный диапазон (рис. 5в). Наблюдаемое снижение концентрации частиц на удалении от вершины пламени указывает на их активное участие в подавлении распространения пламени. В результате внесения частиц происходит замедление фронта горения, что сопровождается увеличением видимой высоты пламени.

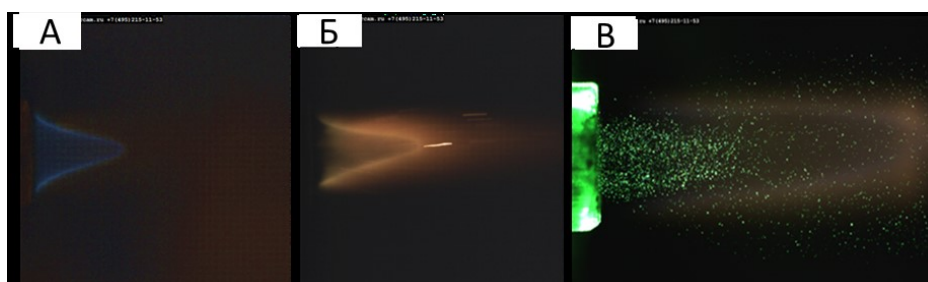


Рис. 5. Изображение пламени: а — без частиц; б — с частицами; в — при наложении оптического фильтра

На рис. 6 показана зависимость относительной высоты пламени от объемной плотности частиц следующих порошковых материалов: $Mg(OH)_2$ (PC), KH_2PO_4 (И), супрачастиц с соотношением компонентов $Mg(OH)_2/KH_2PO_4$ – 2/1 (PC). Как видно из графика, введение в газовый поток супрачастиц состава $Mg(OH)_2/KH_2PO_4$ 2/1 при объемной плотности 40 мм^3 приводит к увеличению относительной высоты пламени примерно на 15 %. В то же время использование частиц на основе $Mg(OH)_2$ или KH_2PO_4 при аналогичной плотности не оказывает заметного влияния на характеристики пламени.

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы. Было реализовано два подхода к получению порошкового материала на основе гидроксида магния с высокой охлаждающей способностью. Первый подход включал осаждение $Mg(OH)_2$ с последующей распылительной сушкой и модификацией ПМГС, что позволило получить сферические частицы с низкой когезией и высокой сыпучестью. Второй подход основывался на создании супрачастиц со структурой «ядро – оболочка», где ядром служит KH_2PO_4 , а оболочкой — наночастицы $Mg(OH)_2$. Такая структура обеспечила двойной механизм подавления пламени: ингибирование горения за счет образования метафосфата калия и охлаждение очага горения, что позволило добиться синергитического эффекта. Реологические испытания показали легкотекучие свойства частиц, правильная форма которых достигается в результате процесса

распылительной сушки. Полученные результаты указывают на перспективность использования полученных порошковых материалов для создания нового поколения ОПС.

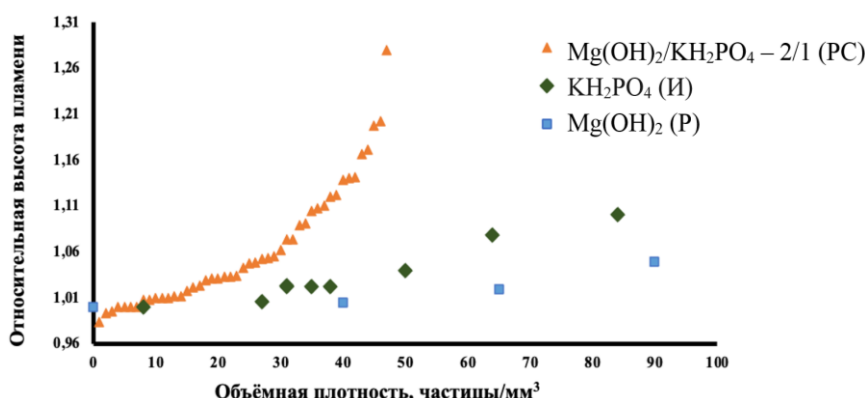


Рис. 6. Зависимости относительной высоты пламени от объемной плотности частиц

Список источников

1. Li H., Hao J., Tianwei Z., Du Z. Experimental study of flame extinguishing of red pine wood pyrolysis gas by NH₄H₂PO₄ powder based on Cupburner // Case Studies in Thermal Engineering. 2023. Vol. 41. P. 102675.
2. Lin Z., Zhang T., Zhang J., Chen Z., Zhang Q., Yu Y., Bu Y., Chen T., Jiang J. Effects of fire extinguishing agents on pyrolysis and explosion characteristics of optical brightener dust // J. Loss Prevention in the Process Industries. 2022. Vol. 80. P. 104886.
3. Kimata M., Shinohara T., Narita T., Takatsuka Y. Study on Flow Property Evaluation of High Flowability ABC Powder // J. Society of Powder Tech. Japan. 2022. Vol. 59(8). P.407–411.
4. Rajabimashhadi Z., Naghizadeh R., Zolriasatein A., Corcione C. Novel synthesis of nano Mg(OH)₂ by means of hydrothermal method with different surfactants // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. P. 454.
5. Valtsifer I., Huo Y., Zamashchikov V., Shamsutdinov A., Kondrashova N., Sivtseva A., Pyankova A., Valtsifer V. Synthesis of hydrophobic nanosized silicon dioxide with a spherical particle shape and its application in fire-extinguishing powder compositions based on struvite // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. P. 1186.

References

1. Li H., Hao J., Tianwei Z., Du Z. Experimental study of flame extinguishing of red pine wood pyrolysis gas by NH₄H₂PO₄ powder based on Cupburner // Case Studies in Thermal Engineering. 2023. Vol. 41. P. 102675.
2. Lin Z., Zhang T., Zhang J., Chen Z., Zhang Q., Yu Y., Bu Y., Chen T., Jiang J. Effects of fire extinguishing agents on pyrolysis and explosion characteristics of optical brightener dust // J. Loss Prevention in the Process Industries. 2022. Vol. 80. P. 104886.
3. Kimata M., Shinohara T., Narita T., Takatsuka Y. Study on Flow Property Evaluation of High Flowability ABC Powder // J. Society of Powder Tech. Japan. 2022. Vol. 59(8). P.407–411.
4. Rajabimashhadi Z., Naghizadeh R., Zolriasatein A., Corcione C. Novel synthesis of nano Mg(OH)₂ by means of hydrothermal method with different surfactants // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. P. 454.
5. Valtsifer I., Huo Y., Zamashchikov V., Shamsutdinov A., Kondrashova N., Sivtseva A., Pyankova A., Valtsifer V. Synthesis of hydrophobic nanosized silicon dioxide with a spherical particle shape and its application in fire-extinguishing powder compositions based on struvite // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. P. 1186.

Информация об авторах

А. И. Сабурова — аспирант;

А. Ш. Шамсутдинов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

В. В. Замашчиков — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

И. В. Вальцифер — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Saburova — Graduate Student;

A. Sh. Shamsutdinov — Ph.D. in Technical Sciences, Researcher;

V. V. Zamashchikov — Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Leading Researcher;

I. V. Valtsifer — PhD (Technical), Researcher, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.07.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 01.07.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 66.099.2 + 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКОВОГО ОГНЕТУШАЩЕГО СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Александра Дмитриевна Санникова¹, **Артём Шамильевич Шамсутдинов²**,
Наталья Борисовна Кондрашова³, **Валерий Владимирович Замашчиков⁴**, **Игорь Викторович Вальцифер⁵**
^{1–3, 5}«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» — филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики
и горения имени В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
¹sasha.sannikova2014@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6391-5481>
²shamsutdinov.a@itcras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5731-8429>
³Kondrashova_n_b@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8535-8033>
⁴albor@kinetics.nsc.ru
⁵igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Аннотация

На основе монодисперсных наночастиц диоксида кремния сферической формы и моноаммонийфосфата методом распылительной сушки были получены супрачастицы со структурой «ядро — оболочка». Установленные условия поверхностной модификации супрачастиц позволили придать им супергидрофобные свойства. Кроме того, экспериментально доказано, что полученные супрачастицы эффективно ингибируют процессы горения в сравнении с аналогами и являются перспективными материалами для создания нового поколения огнетушащих порошковых составов.

Ключевые слова:

огнетушащие порошки, сферические супрачастицы, диоксид кремния, структура «ядро — оболочка», супергидрофобные покрытия, распылительная сушка

Для цитирования:

Санникова А. Д., Шамсутдинов А. Ш., Кондрашова Н. Б., Замашчиков В. В., Вальцифер И. В. Разработка высокоэффективного ультрадисперсного порошкового огнетушащего средства на основе гидрофобных наночастиц кремнезема // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 127–132. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024.

Original article

DEVELOPMENT OF A HIGHLY EFFECTIVE ULTRAFINE POWDER FIRE EXTINGUISHING AGENT BASED ON HYDROPHOBIC SILICA NANOPARTICLES

Alexandra D. Sannikova¹, **Artem Sh. Shamsutdinov²**, **Natalia B. Kondrashova³**, **Valery V. Zamashchikov⁴**,
Igor V. Valtisifer⁵
^{1–3, 5}"Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" — a branch of the Federal
State Budgetary Institution of Science of the Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian
Academy of Sciences, Perm, Russia
⁴Federal State Budgetary Institution of Science V. V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
¹sasha.sannikova2014@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6391-5481>
²shamsutdinov.a@itcras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5731-8429>
³Kondrashova_n_b@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8535-8033>
⁴albor@kinetics.nsc.ru
⁵igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Abstract

Based on monodisperse spherical nanoparticles of silicon dioxide and monoammonium phosphate, supraparticles with a core-shell structure were obtained using the spray drying method. The surface modification of these supraparticles allowed us to impart superhydrophobic properties to them. Additionally, it has been experimentally proven that these obtained supraparticles effectively inhibit combustion processes compared to their analogues, making them promising materials for the elaboration of a new generation of fire-extinguishing powder compositions.

Keywords:

fire extinguishing powders, spherical supra-particles, silicon dioxide, core-shell structure, superhydrophobic coatings, spray drying

For citation:

Sannikova A. D., Shamsutdinov A. Sh., Kondrashova N. B., Zamashchikov V. V., Valtisifer I. V. Development of a highly effective ultrafine powder fire extinguishing agent based on hydrophobic silica nanoparticles // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 127–132. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024.

Введение

Огнетушащие порошки (ОП) являются наиболее эффективными и универсальными огнетушащими материалами, которые обладают высокой удельной эффективностью пожаротушения и способны тушить все классы пожаров. В настоящее время основным огнетушащим компонентом ОП являются соли фосфата, однако их недостатками, с одной стороны, являются высокая гигроскопичность, вызывающая слеживаемость, с другой стороны, угловатая и неправильная форма частиц, затрудняющая течение. С целью решения проблемы несовершенства ОП как в области эффективного подавления процессов горения, так и их стойкости к факторам внешней среды [1–4] предложено регулирование морфологии частиц за счет придания правильной формы как частицам тушащего компонента, так и функциональному наполнителю, защищающего фосфат аммония от неблагоприятных факторов внешней среды.

Методика

На первом этапе исследования использовали модифицированный метод Штобера без использования органического растворителя с мольным соотношением $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}] = 6\text{--}12$, что позволило получить частицы диоксида кремния (SiO_2) сферической формы, которые модифицировались в жидкой фазе полиметилгидросилоксаном (ПМГС). Помимо этого, моноаммонийфосфат (МАФ) был получен с помощью метода распылительной сушки (рис. 1) из раствора соли с концентрацией 35 масс. %. Затем полученные частицы МАФ были механически смешаны с синтезированным SiO_2 , доля которого составила 5 масс. % [5].

На втором этапе полученный SiO_2 также использовался для синтеза супрачастиц со структурой ядро (моноаммонийфосфат) – оболочка (диоксид кремния). Для этого суспензия из наночастиц SiO_2 в растворе МАФ распылялась в сушильную камеру, где под действием потока воздуха, нагретого до 200°C , наночастицы диоксида кремния переносятся испаряемой водой из объема микроразмерной капли к ее поверхности, формируя оболочку, а МАФ остается в центре и формирует ядро [5]. Соотношение компонентов в использованных суспензиях составило 1:1 и 2:1. Затем синтезированные супрачастицы модифицировали ПМГС в среде органического растворителя (гексан) с последующей отгонкой и сушкой при 105°C .

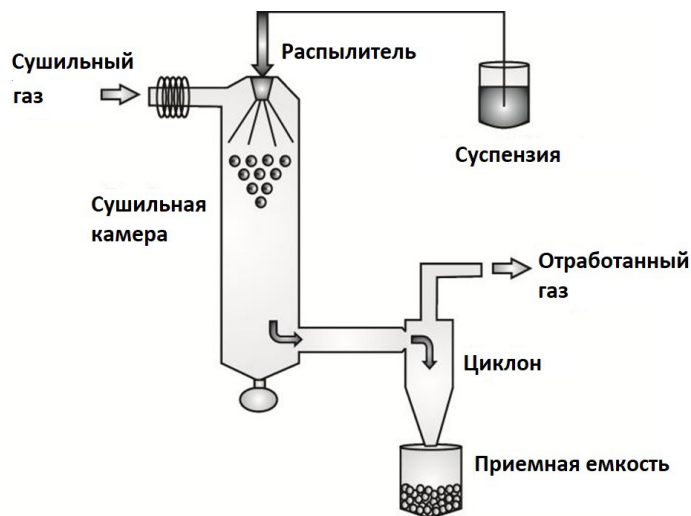


Рис. 1. Схема процесса получения супрачастиц методом распылительной сушки

Помимо этого, был проведен сравнительный анализ характеристик следующих порошковых составов: ОП на основе частиц МАФ неправильной формы, используемый в системах пожаротушения (S1); состав, полученный смешением сферических частиц МАФ и модифицированного SiO_2 (S2); супрачастицы со структурой «ядро — оболочка» (S3).

Результаты исследований

Как видно на рис. 2, частицы SiO_2 , полученные с использованием модифицированного метода Штобера при соотношении компонентов $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}] = 9$ [6], имеют размер 250 нм (рис. 2а) и равномерно распределяются по поверхности синтезированных распылительной сушкой частиц МАФ без образования крупных агломератов (рис. 2б, в).

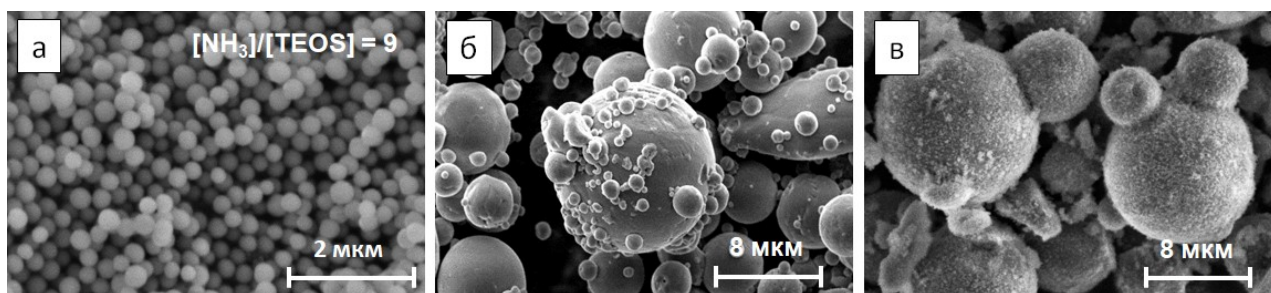


Рис. 2. СЭМ-изображения синтезированных частиц SiO_2 (а), МАФ (б), покрытия SiO_2 на поверхности частиц МАФ (в)

Исследование морфологии супрачастиц, полученных из суспензии SiO_2 в МАФ, показало, что в результате распылительной сушки происходит формирование супрачастиц со структурой «ядро — оболочка», где фосфор локализуется преимущественно в центре частицы, в то время как частицы кремния находятся на поверхности ядра, образуя более плотную и равномерную оболочку (рис. 3). Также по результатам исследования выявлено, что образцы с соотношением компонентов $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, равным 2/1, имеют более равномерную оболочку диоксида кремния, чем образцы с соотношением 1/1.

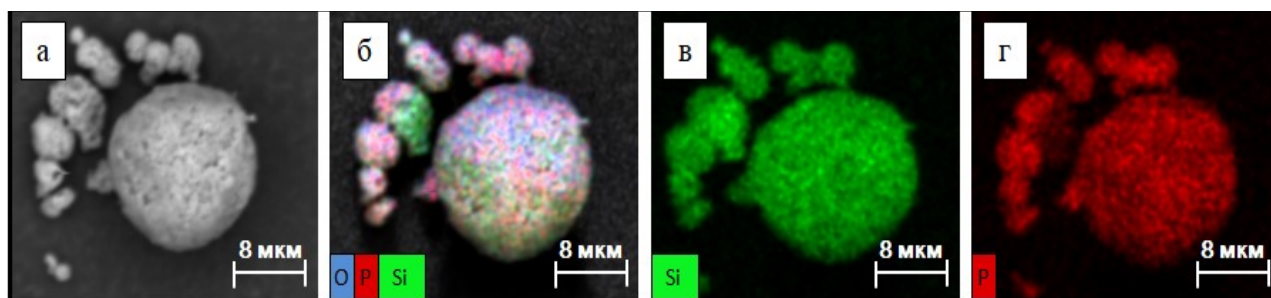


Рис. 3. СЭМ-изображения супрачастиц (а, б) с распределением Si (в) и P по поверхности оболочки (г)

Анализ краевого угла смачивания воды на поверхности частиц, проведенный для трех образцов порошковых составов, модифицированных с использованием ПМГС, показал, что супрачастицы (рис. 4 в) характеризуются значительно более высокими углом смачивания $159,5^\circ$ как по сравнению с ОП — $146,7^\circ$ (рис. 4 а), так и составом на основе сферических частиц МАФ и SiO_2 — $154,3^\circ$ (рис. 4 б).

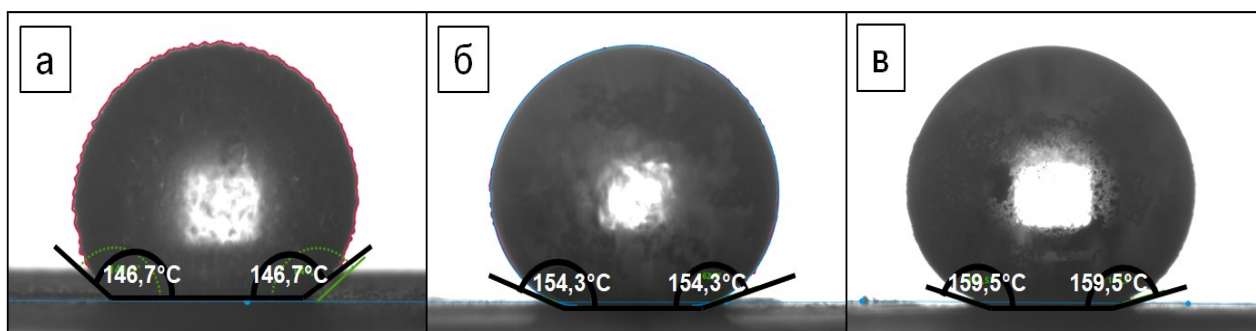


Рис. 4. Угол смачивания воды на поверхности ОП (а), состава на основе сферических частиц МАФ и SiO_2 (б) и супрачастиц (в)

Исследования реологических характеристик (табл.) с помощью сдвигового теста показали, что супрачастицы демонстрируют наименьший показатель когезии между частицами, что указывает

на его легкотекучие свойства ($4 < \text{КФИ} < 10$) [7], которые будут гарантировать высокую скорость распыления порошка из систем пожаротушения.

Таблица

Реологические характеристики

Образец	Когезия, кПа	Коэффициент функции истечения (КФИ)
S1	0,87	4,91
S2	0,70	5,83
S3	0,48	8,76

В рамках исследования была проведена экспериментальная работа на испытательном стенде по оценке изменения скорости распространения пламени пропано-воздушной смеси (4 % пропан и 96 % воздух) при внесении в поток частиц порошковых образцов (рис. 5). Установка состоит из кварцевой трубки диаметром 5 мм, в которую подается пропано-воздушная смесь, системы ввода твердых частиц порошка в газовый поток и оптического оборудования (высокоскоростная видеокамера и импульсный лазер) для фиксации изображения частиц. Со снижением скорости распространения пламени увеличивается высота поднятия пламени, что свидетельствует об ингибирующем воздействии частиц порошковых материалов, внесенных в поток пропано-воздушной смеси.

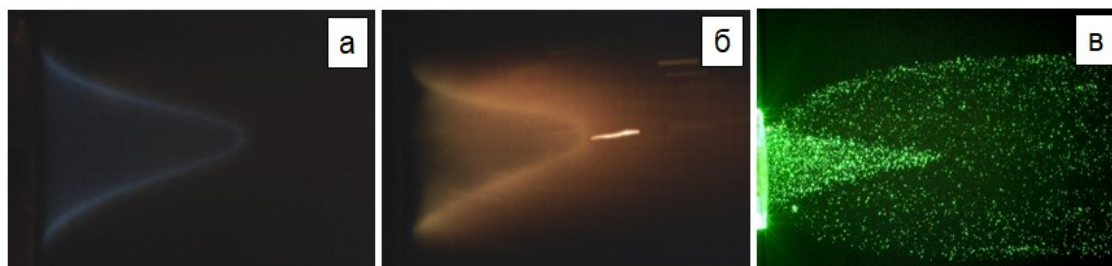


Рис. 5. Изображение пламени пропано-воздушной смеси без частиц (а), с частицами, пролетающих через него (б), и с наложением оптического фильтра (в)

На рис. 6 приведены результаты, демонстрирующие изменение высоты пламени при внесении синтезированных супрачастиц состава $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1/1, 2/1 и частиц ОП, применяемого в системах пожаротушения. Видно, что зависимости относительной высоты пламени от концентрации частиц для $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1/1 и 2/1 отличаются незначительно. В то же время при одинаковом значении плотности частиц в объеме, например, 40 частиц/мм³, высота поднятия пламени при введении супрачастиц составила 1,10 мм, в то время как аналог не оказал существенного влияния.

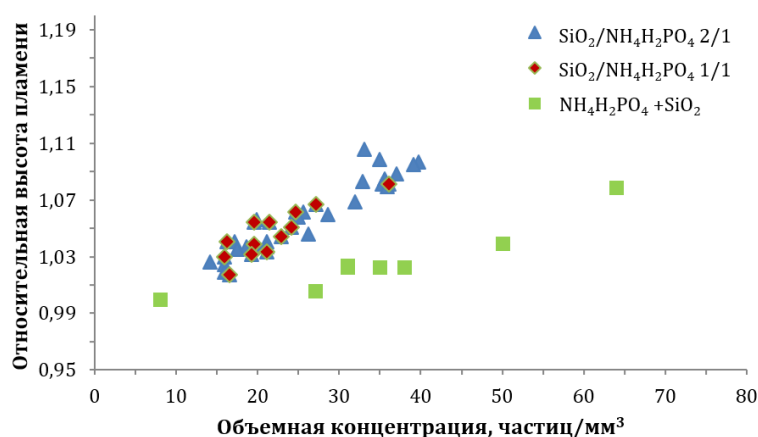


Рис. 6. Зависимость относительной высоты пламени от объемной плотности частиц

Выводы

Установлено, что оболочка из диоксида кремния повышает устойчивость частиц моноаммонийфосфата к влаге воздуха и слеживанию, а также увеличению текучести порошка. Синтезированные супрачастицы со структурой «ядро — оболочка» продемонстрировали лучшие показатели краевого угла смачивания воды ($159,5^\circ$) и коэффициента функции истечения (8,76), которые указывают на супергидрофобное состояние поверхности порошка, меньшую склонность к слеживанию и улучшенную скорость и площадь распыления. Установлено, что полученные супрачастицы являются более эффективным ингибитором процесса горения в сравнении с аналогом, применяемым в системах порошкового пожаротушения.

Список источников

1. Sow C., Riedl B., Blanchet P. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *J Coat Technol Res* 8, 211–221 (2011). doi:10.1007/s11998-010-9298-6.
2. Гордиенко Д. М. Пожары и пожарная безопасность в 2017 году. М.: ВНИИПО, 2018. 125 с.
3. Джигрин А. В., Поздняков Г. А., Новосельцев А. И., Коренев А. П. Предупреждение и локализация взрывов газа и пыли в угольных шахтах // Безопасность труда в промышленности. 2009. № 4. С. 22–26.
4. Kunin A. V., Smirnov S. A., Lapshin D. N., Ilin A. P. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 450–459. doi:10.1134/S1070363216020456.
5. Kunnath K. T., Tripathi S., Kim S. S., Chen L., Zheng K., Davé R. N. Selection of silica type and amount for flowability enhancements via dry coating: contact mechanics based predictive approach // *Pharm Res.* 2023. V. 40(12). P. 2917–2933. doi:10.1007/s11095-023-03561-6.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1968. — Vol. 26, No. 1. — P. 62–69.
7. Вальцифер И., Хуо Я., Замашиков В. В., Шамсутдинов А. Ш. и др. Синтез гидрофобного наноразмерного диоксида кремния со сферической формой частиц и его применение в огнетушащих порошковых композициях на основе струвита // *Наноматериалы (Базель).* 2023. 13(7):1186. doi:10.3390/nano13071186.

References

1. Sow C., Riedl B., Blanchet P. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *J Coat Technol Res*, 2011 Vol. 8, pp. 211–221. doi:10.1007/s11998-010-9298-6.
2. Gordienko D. M. Pozhary i pozharnaya bezopasnost' v 2017 godu [Fires and fire safety in 2017]. Moscow: VNI PO, 2018, 125 p. (In Russ.).
3. Dzhigrin A. V., Pozdnyakov G. A., Novoseltsev A. I., Korenev A. P. Preduprezhdenie i lokalizatsiya vzryvov gaza i pyli v ugol'nykh shakhtakh [Prevention and localization of gas and dust explosions in coal mines]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti*, 2009, No. 4, pp. 22–26. (In Russ.).
4. Kunin A. V., Smirnov S. A., Lapshin D. N., Ilin A. P. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, Vol. 86, pp. 450–459. doi:10.1134/S1070363216020456.
5. Kunnath K. T., Tripathi S., Kim S. S., Chen L., Zheng K., Davé R. N. Selection of silica type and amount for flowability enhancements via dry coating: contact mechanics based predictive approach. *Pharm. Res.*, 2023, Vol. 40, No. 12, pp. 2917–2933. doi:10.1007/s11095-023-03561-6.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, Vol. 26, No. 1, pp. 62–69.
7. Valtsifer I., Huo Y., Zamashchikov V. V., Shamsutdinov A. Sh. et al. Sintez gidrofobnogo nanorazmernogo dioksida kremniya so sfericheskoy formoy chastits i ego primeneniye v ognetyushashchikh poroshkovykh kompozitsiyakh na osnove struvita [Synthesis of hydrophobic nanosized spherical silica and its application in struvite-based fire-extinguishing powder compositions]. *Nanomaterials (Basel)*, 2023, vol. 13, no. 7, p. 1186. doi: 10.3390/nano13071186. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Д. Санникова — аспирант, инженер;
А. Ш. Шамсутдинов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Н. Б. Кондрашова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Замашников — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
И. В. Вальцифер — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. D. Sannikova — Graduate Student, engineer;
A. Sh. Shamsutdinov — PhD (Technical), Researcher;
N. B. Kondrashova — PhD (Chemistry), Researcher, Senior Researcher;
V. V. Zamashchikov — Dr. Sc. (Physico-Mathematical), Leading Researcher;
I. V. Valtsifer — PhD (Technical), Researcher, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 19.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 19.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 546.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025

«ЭФФЕКТ ПАМЯТИ» ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Евгений Сергеевич Селиверстов¹, Ольга Евгеньевна Лебедева²

^{1,2}Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

¹seliverstov.evgeniy.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7348-3758>

²olebedeva@bsuedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Аннотация

Приведены результаты изучения способности трех высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов составов MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc и MgNiCo/AlInScTm к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации – регидратации (эффекта памяти). Показано, что MgNiCo/AlFeY и MgNiCo/AlInScTm проявили способность к восстановлению слоистой структуры после регидратации, в отличие от MgNiCo/AlInSc.

Ключевые слова:

слоистые двойные гидроксиды, высокоэнтропийные материалы, «эффект памяти»

Благодарности:

авторы благодарят научного сотрудника Центра коллективного пользования «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» М. Н. Япрынцева за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 24-23-00182.

Для цитирования:

Селиверстов Е. С., Лебедева О. Е. «Эффект памяти» высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025.

Original article

“MEMORY EFFECT” OF HIGH-ENTROPY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Evgeniy S. Seliverstov¹, Olga E. Lebedeva²

^{1,2}Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia

¹seliverstov.evgeniy.s@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7348-3758>

²olebedeva@bsuedu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Abstract

The results of studying the ability of three high-entropy layered double hydroxides of the compositions MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc and MgNiCo/AlInScTm to restore the layered structure during the dehydration-rehydration cycle (memory effect) are presented. It is shown that MgNiCo/AlFeY and MgNiCo/AlInScTm exhibited the ability to restore the layered structure after rehydration, in contrast to MgNiCo/AlInSc.

Keywords:

layered double hydroxides, high-entropy materials, “memory effect”

Acknowledgments:

the authors would like to thank research associate of the Center for Collective Use “Technologies and Materials of the National Research University “BelSU” M. N. Yapryntsev for assistance in XRD analysis of samples.

Funding:

RSF Grant No. 24-23-00182.

For citation:

Seliverstov E. S., Lebedeva O. E. “Memory effect” of high-entropy layered double hydroxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.025.

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — это класс природных и синтетических неорганических соединений со сложной слоистой структурой, обладающих общей формулой вида: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где M — двух- и трехзарядные катионы, а A^{n-} — любые

анионы [1]. Благодаря особенностям своей структуры СДГ обладают рядом свойств, обуславливающих интерес к ним: высокой анионообменной емкостью, большой удельной площадью поверхности, способностью к восстановлению слоистой структуры после прокаливания и последующей регидратации (так называемым «эффектом памяти») и др.

В настоящее время, вслед за активно изучаемыми высокоэнтропийными сплавами (конфигурационная энтропия которых вследствие наличия большого числа элементов в составе превышает условный порог между низко- и высокоэнтропийными состояниями), стали развиваться области синтеза и изучения свойств других классов высокоэнтропийных материалов: оксидов, карбидов, нитридов и других, в частности, слоистых двойных гидроксидов [2–6]. Необходимым условием для формального признания слоистого двойного гидроксида высокоэнтропийным является наличие в составе его металл-гидроксидных слоев пяти и более катионов, находящихся в эквимольном соотношении (с учетом соотношения двух- и трехзарядных катионов, необходимого для формирования самой слоистой структуры). Это обеспечивает конфигурационную энтропию получающегося соединения выше определенного порога (обычно указывают величину, большую либо равную $1,5 R$, где R — газовая постоянная).

Нами ранее была показана возможность синтеза высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита различными методами, а также возможность включения в их состав катионов редкоземельных металлов [7].

Целью данной работы являлась оценка способности высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации — регидратации (к проявлению «эффекта памяти»).

Результаты исследований

Изучение «эффекта памяти» проводилось на трех образцах следующего катионного состава: MgNiCo/AlFeY -СДГ (с соотношением суммы двухзарядных катионов к сумме трехзарядных, равным 2/1), MgNiCo/AlInSc -СДГ и MgNiCo/AlInScTm -СДГ (с соотношением суммы двухзарядных катионов к сумме трехзарядных, равным 3/1). Во время синтеза двухзарядные катионы вносились в эквимольном по отношению друг к другу соотношении, аналогичным образом вносили трехзарядные катионы за исключением тулия, вводимого в количестве 5 ат. % от суммы молярных масс трехзарядных катионов. Образцы были синтезированы путем мягкой механохимической активации с последующей гидротермальной обработкой [7].

Образец шестикатионного СДГ состава MgNiCo/AlFeY прокаливался при 200 и 250 °С в муфельной печи в течение 1 ч. Последующая регидратация проводилась в 0,01 М растворе карбоната натрия в течение 4 сут. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$ — излучение).

Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о практически полном исчезновении рефлексов гидроталькитоподобной структуры при прокаливании. Восстановление кристаллической структуры происходит только в случае образца, прокаленного при 200 °С, в то время как образец, подвергнувшийся более высокотемпературной обработке, не восстановил слоистую структуру после регидратации.

Следует отметить, что восстановившийся образец демонстрирует более высокую степень кристалличности (более высокие и выраженные рефлексы) по сравнению с исходным. Предположительно, этому могли благоприятствовать длительное время рекристаллизации и присутствие карбонат-анионов, которые, как правило, стабилизируют структуру СДГ [1].

Исходя из результатов данного эксперимента, образцы шести- (MgNiCo/AlInSc СДГ) и семикатионного (MgNiCo/AlInScTm СДГ) составов прокаливали при 250 °С с аналогичной последующей регидратацией.

Образец семикатионного СДГ состава MgNiCo/AlInScTm восстановил слоистую структуру после регидратации (рис. 2), однако зарегистрированные рефлексы гидроталькитоподобной структуры отличаются значительным уширением по сравнению с исходным состоянием образца, что свидетельствует о низкой степени кристалличности.

Образец шестикатионного СДГ состава MgNiCo/AlInSc не восстановил слоистую структуру после регидратации (рис. 3), что достаточно неожиданно, поскольку составы данного и предыдущего образца весьма близки. Однако наблюдаемые на рис. 3 уширенные рефлексы затруднительно отнести к изначальной гидроталькитоподобной структуре.

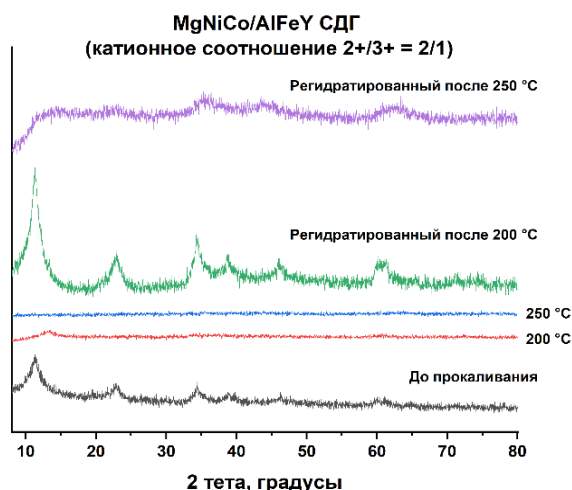


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlFeY СДГ в цикле дегидратации – регидратации

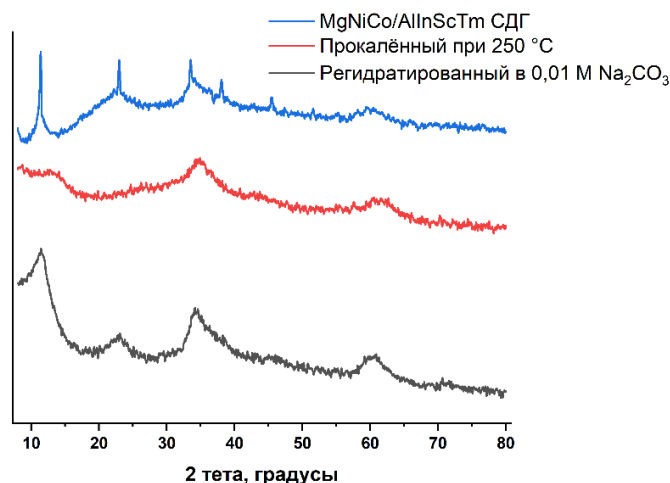


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlInScTm СДГ в цикле дегидратации – регидратации

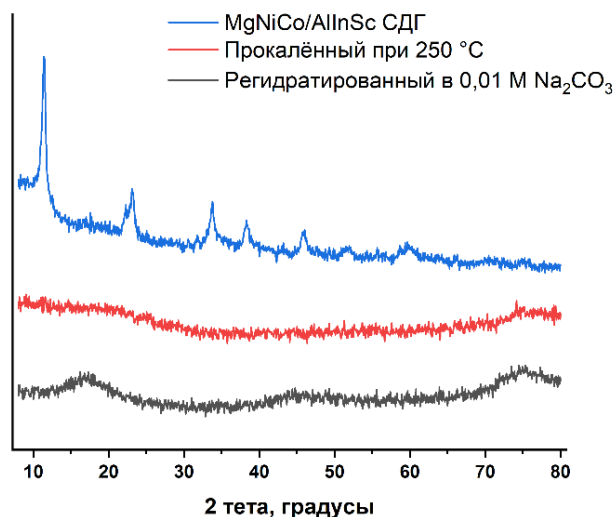


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы MgNiCo/AlInSc СДГ в цикле дегидратации – регидратации

Выводы

Исследована способность трех высокоэнтропийных СДГ составов MgNiCo/AlFeY, MgNiCo/AlInSc и MgNiCo/AlInScTm к восстановлению слоистой структуры в ходе цикла дегидратации – регидратации («эффект памяти»). Показано, что 5–7-компонентные высокоэнтропийные СДГ, в принципе, способны проявлять «эффект памяти» после прокаливания при 200–250 °С, однако эта способность реализуется не во всех случаях и, возможно, зависит от химического состава образцов.

Список источников

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // Catalysis today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., Bhattacharjee P. P. High-entropy alloys. Elsevier. 2019.
3. Miura A., Ishiyama S., Kubo D., Rosero-Navarro N.C., Tadanaga K. Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2020. Vol. 128. P. 336–339.
4. Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // Nature communications. 2015. Vol. 6. P. 8485.

5. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nature communications*. 2018. Vol. 9. P. 4980.
6. Jin T., Sang X., Unocic R. R., Kinch R. T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30. P. 1707512.
7. Лебедева О. Е., Головин С. Н., Селиверстов Е. С., Тарасенко Е. А., Кокошкина О. В., Смальченко Д. Е., Япрынцева М. Н. Синтез высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита // *Журнал неорганической химии*. 2025. Т. 70. С. 33–41.

References

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catal. Today*, 1991. vol. 11. pp. 173–301.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., Bhattacharjee P. P. High-entropy alloys. Elsevier. 2019.
3. Miura A., Ishiyama S., Kubo D., Rosero-Navarro N.C., Tadanaga K. Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide // *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2020. vol. 128. pp. 336–339.
4. Rost C. M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E. C., Hou D., Jones J. L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides // *Nat. Commun.*, 2015. vol. 6. pp. 8485.
5. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.-P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nat. Commun.*, 2018. vol. 9. pp. 4980.
6. Jin T., Sang X., Unocic R. R., Kinch R. T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride *via* a soft urea strategy // *Adv. Mater.*, 2018. vol. 30. pp. 1707512.
7. Lebedeva O. E., Golovin S. N., Seliverstov E. S., Tarasenko E. A., Kokoshkina O. V., Smalchenko D. E., Yapryntsev M. N. Preparation of High-Entropy Layered Double Hydroxides with the Hydrotalcite Structure // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2025. vol. 70. pp. 26–33.

Информация об авторах

Е. С. Селиверстов — аспирант;

О. Е. Лебедева — доктор химических наук, зав. кафедрой.

Information about the authors

E. S. Seliverstov — Graduate Student;

O. E. Lebedeva — Dr. Sc. (Chemistry), Head of Department.

Статья поступила в редакцию 27.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 27.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026

ЭКСТРАКЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

**Елена Алексеевна Скуратова¹, Елена Олеговна Королева², Ольга Викторовна Юрасова³,
Алексей Викторович Терешенков⁴, Нина Владимировна Петрикова⁵**

^{1–5}Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н. П. Сажина, Москва, Россия

¹EASkuratova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1739-9214>

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³OYurasova@rosatom.ru

⁴AViTerehenkov@rosatom.ru

⁵NiVPetrikova@rosatom.ru

Аннотация

В работе исследована экстракция цветных металлов (никель, кобальт, марганец) из смешанных сернокислых растворов. В качестве экстрагентов рассмотрены Д2ЭГФК и Суапех 272. Установлено, что оптимальная степень омыления для Д2ЭГФК не превышает 10 %, а для Суапех 272 — 25 %. Определено, что минимально необходимое значение $\text{pH} \geq 3$. При экстракции в оптимальных условиях возможно достижение следующих коэффициентов разделения — $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, кобальт, никель, марганец, Д2ЭГФК, Суапех 272

Благодарности:

авторы статьи выражают благодарность ИАСЦ АО «Гиредмет» за проведение физико-химических анализов.

Для цитирования:

Скуратова Е. А., Королева Е. О., Юрасова О. В., Терешенков А. В., Петрикова Н. В. Экстракция цветных металлов аммониевыми солями фосфорорганических кислот // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026.

Original article

EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS USING AMMONIUM SALTS OF ORGANOPHOSPHORUS ACIDS

Elena A. Skuratova¹, Elena O. Koroleva², Olga V. Yurasova³, Aleksey V. Tereshekov⁴, Nina V. Petrikova⁵

^{1–5}Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia

¹EASkuratova@rosatom.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1739-9214>

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³OYurasova@rosatom.ru

⁴AViTerehenkov@rosatom.ru

⁵NiVPetrikova@rosatom.ru

Abstract

The paper studies the extraction of non-ferrous metals (nickel, cobalt, manganese) from mixed sulfuric acid solutions. D2EHP and Cyanex 272 are considered as extractants. It is established that the optimal degree of saponification for D2EHP does not exceed 10 %, and for Cyanex 272 — 25 %. It is determined that the minimum required $\text{pH} \geq 3$. During extraction under optimal conditions, it is possible to achieve the following separation factors — $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$.

Keywords:

liquid-liquid extraction, cobalt, nickel, manganese, D2EHPA, Cyanex 272

Acknowledgments:

the authors of the article express their gratitude to the Analytical Center of JSC Giredmet for conducting physical and chemical analyses.

For citation:

Skuratova E. A., Koroleva E. O., Yurasova O. V., Tereshenkov A. V., Petrikova N. V. Extraction of non-ferrous metals using ammonium salts of organophosphorus acids // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 137–141. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.026.

Введение

Кобальт и никель имеют широкое применение в различных сферах, включающих электронику, аэрокосмическую промышленность и производство аккумуляторов [1]. Это создает необходимость в разработке селективных гидрометаллургических методов извлечения и разделения этих металлов.

Для разделения кобальта и никеля, а также отделение их от примесей широко используются метод жидкостной экстракции. Преимуществами экстракции являются непрерывность процесса, высокая селективность, высокая степень очистки, возможность полной автоматизации процесса.

В работах [2, 3] показано, что Д2ЭГФК, РС-88А и Суапех 272 успешно применяются для экстракции кобальта и никеля. Однако стоит отметить, что значительно большие коэффициенты разделения наблюдается при использовании фосфиновых кислот, что подтверждено авторами работы [4]. Особое внимание уделяется тому, что бис-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Суапех 272) Суапех 272 эффективна для разделения кобальта и никеля, причем в органическую фазу извлекается кобальт [5]. В условиях совместного нахождения металлов в растворе кобальт извлекается эффективнее, по сравнению с растворами, содержащими только кобальт. По-видимому, лучший коэффициент разделения обусловлен образованием более сильной координационной связи экстрагента с ионом кобальта. Кроме того, применение Суапех 272 позволяет селективно извлечь кобальт, никель и марганец из растворов, помимо этого, система быстро расслаивается, без образования межфазных эмульсий [6].

Целью настоящей работы является изучение экстракции цветных металлов фосфорорганическими кислотами из растворов, содержащих кобальт, никель, марганец.

Результаты исследований

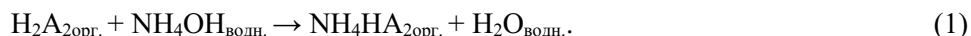
В настоящей работе была исследована возможность экстракционного разделения цветных металлов (кобальт, никель и марганец) промышленными экстрагентами — 30 %-й ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и 50-й бис-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислотой (Суапех 272). В качестве разбавителя использовался керосин. Д2ЭГФК предварительно очищали от примесей М2ЭГФК.

Исследования проводили на модельных сернокислых растворах сложного солевого состава, содержащих по 0,03 М каждого элемента из списка — Ni, Cu, Mn, (Cu). Соотношение органической фазы к водной составляло 1:1.

Анализ содержания металлов в исследуемых растворах проводили оптической эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой на установке iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific) по ГОСТ 4465-2016 в ИАСЦ АО «Гиредмет». Концентрацию экстрагента определяли потенциометрическим титрованием на лабораторном рН-метре (рН-410).

На первом этапе работы была изучена кинетика экстракции цветных металлов Д2ЭГФК и Суапех 272. Установлено, что независимо от извлекаемого элемента (никель, кобальт или марганец) время наступления равновесия в системе с Д2ЭГФК не превышает 15 мин, а с Суапех 272 не превышает 10 мин. Увеличение времени контакта фаз до 6 ч не приводит к росту концентрации металлов в органической фазе.

Известно, что емкость фосфорорганических кислот можно повышать за счет их омыления [7]. Данную операцию проводили водным раствором аммиака («Х.Ч.» ГОСТ 3760-79), его содержание изменяли от 0 до 30 моль. %. Согласно литературным данным реакция омыления (1) может быть описана уравнением [7]:



Установлено, что в процессе омыления увеличивается вязкость экстрагента — как Д2ЭГФК, так и Суапех 272, что вероятно связано с их пересыщением. Кроме того, наблюдается образование межфазных осадков при повышении степени омыления: для Д2ЭГФК $\geq 10\%$, для Суапех 272 $\geq 25\%$.

При экстракции из смешанных сернокислых растворов раствором Д2ЭГФК в органическую фазу в первую очередь извлекается марганец. При омылении Д2ЭГФК коэффициент распределения марганца увеличивается более чем в 10 раз (рис. 1).

Методом насыщения была изучена емкость экстрагента. Установлено, что в неомыленной форме емкость Д2ЭГФК не превышает 3 г/л, а при повышении степени омыления до 10 % емкость по целевому

металлу увеличивается до 8 г/л. Присутствующие в растворе цветные металлы извлекаются в органическую фазу в следующей последовательности: $Mn > Cu > Co > Ni$ (рис. 1). Коэффициенты разделения резко возрастают с увеличением содержания омыленной фракции экстрагента ($\beta_{Mn/Co} \geq 18$).

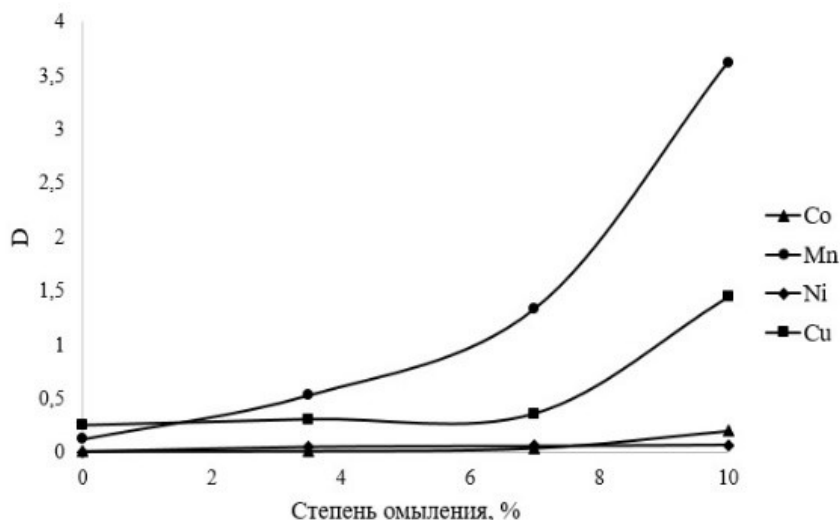


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от степени омыления Д2ЭГФК при экстракции из сернокислых растворов

Отмечено, что омыление Д2ЭГФК не оказывает существенного влияния на эффективность экстракции кобальта и никеля (рис. 1) — на всем диапазоне исследований их извлечение в экстрагент не превышает 5 %.

Аналогичный эксперимент был проведен для Суапех 272. При экстракции из смешанных сернокислых растворов раствором Суапех 272 в керосине в органическую фазу в первую очередь извлекается марганец. При омылении Суапех 272 коэффициент распределения цветных металлов увеличивается в разы (рис. 2), как и в случае с Д2ЭГФК, причем марганец экстрагируется эффективнее, чем кобальт и никель.

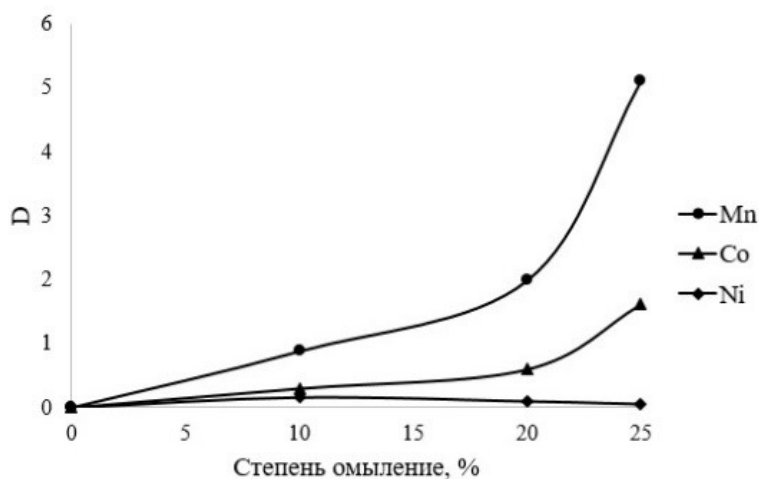


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от степени омыления Суапех 272 при экстракции из сернокислых растворов

Коэффициенты распределения цветных металлов сильно зависят от содержания кислоты в исходной водной фазе (рис. 3).

Установлено, что с ростом pH увеличиваются коэффициенты распределения цветных металлов, что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Причем марганец экстрагируется лучше, чем кобальт и никель. Лучшее извлечение цветных металлов наблюдается при $\text{pH} \geq 3$. Присутствующие в растворе цветные металлы извлекаются в органическую фазу в следующей последовательности: $\text{Mn} > \text{Co} \gg \text{Ni}$. При экстракции цветных металлов из смешанных сульфатных растворов в Суанех 272 в оптимальных условиях возможно достижение достаточно высоких коэффициентов разделения — $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4,5$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$, что может быть использовано в технологии извлечения и разделения цветных металлов.

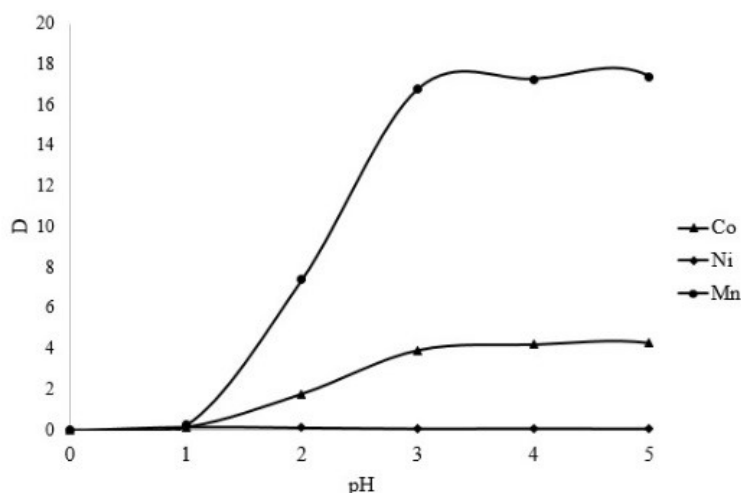


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения цветных металлов от значения pH исходной водной при экстракции цветных металлов из сернокислых растворов омыленным Суанех 272

Выводы

Исследована экстракция марганца, кобальта и никеля из смешанных сернокислых растворов аммониевыми солями фосфорорганических кислот. Установлено, что время наступления равновесия в системе с Д2ЭГФК и в системе с Суанех 272 не превышает 15 и 10 мин соответственно. Определено, что оптимальная степень омыления экстрагентов не должна превышать для Д2ЭГФК 10 %, а для Суанех 272 — 25 %. Определены коэффициенты разделения цветных металлов: при экстракции Д2ЭГФК $\beta_{\text{Mn/Co, Ni}} \geq 18$, а при экстракции Суанех 272 в оптимальных условиях $\beta_{\text{Mn/Co}} = 4,5$, $\beta_{\text{Mn/Ni}} = 180$, $\beta_{\text{Co/Ni}} = 40$. Показано, что эффективная экстракция Суанех 272 цветных металлов из смеси их растворов наблюдается при значении $\text{pH} \geq 3$. Сделан вывод о перспективности применения экстрагентов в технологии извлечения и разделения цветных металлов.

Список источников

1. Davis J. R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM specialty handbook. ASM International, 2000. 442 p.
2. Stoyanov E. S. Composition and structure of mixed micelles formed in nickel and cobalt extracts by di(2-ethylhexil) phosphoric acid and their influence on the Co/Ni separation factor // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'93. York. 1993. PP. 1720–1727
3. Gupta B., Tander S. N., Beep A. Extraction of Co and Ni from spent catalysts using Cyanex 923 // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Capetown. 2002. PP. 793–798
4. Tait B. K. Countercurrent tests on Cyanex 302 and Cyanex 272 on Co-Ni separation // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002, PP. 1303–1309
5. Maljkovic D., Lenhard Z. The effect of organophosphoric extractant concentration and initial phase volume ratio on cobalt and nickel extraction // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 982–986
6. Юрасова О. В., Королева Е. О., Скуратова Е. А., Иванова А. В., Петрикова Н. В., Федоренко Н. Р. Извлечение кобальта, никеля и марганца из растворов переработки отработанных литийионных аккумуляторов экстракционными методами // Успехи в химии и химической технологии. 2023. XXXVII. № 17. Р. 54–57.
7. Поляков Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. М.: Металлургиздат. 2018. 732 с.
8. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272 // Записки Горного института. 2018.

References

1. Davis J. R. Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM specialty handbook. ASM International, 2000. 442 p.
2. Stoyanov E. S. Composition and structure of mixed micelles formed in nickel and cobalt extracts by di(2-ethylhexil) phosphoric acid and their influence on the Co/Ni separation factor. Proc. Int.Solv. Extr. Conf. ISEC'93. York. 1993. PP. 1720–1727
3. Gupta B., Tandor S. N., Beep A. Extraction of Co and Ni from spent catalysts using Cyanex 923. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Capetown. 2002. PP. 793–798
4. Tait B. K. Countercurrent tests on Cyanex 302 and Cyanex 272 on Co-Ni separation. Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 1303–1309
5. Maljkovich D., Lenhard Z. The effect of organophosphoric extractant concentration and initial phase volume ratio on cobalt and nickel extraction. Proc. Int.Solv.Extr.Conf. ISEC'02. Cape Town, South Africa. 2002. PP. 982–986
6. Yurasova O. V., Koroleva E. O., Skuratova E. A., Ivanova A. V., Petrikova N. V., Fedorenko N. R. Izvlechenie kobal'ta, nikelja i marganca iz rastvorov pererabotki otrabotannyh litijionnyh akkumuljatorov jekstrakcionnymi metodami [Extraction of kobalta, nickel and manganese from waste processing of processed lithium batteries by extraction methods]. *Uspehi v himii i himicheskoj tehnologii*. [Advances in Chemistry and Chemical Engineering]. 2023. XXXVII, № 17. P. 54–57.
7. Polyakov E. G. Metallurgiya redkozemel'nyh metallov [Rare earth metallurgy] Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. M.: Metallurgizdat. 2018. 732 p.
8. Voropanova L. A., Pukhova V. P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272. *Zapisky Gornogo Instituta* [Notes of the Mining Institute]. 2018.

Информация об авторах

Е. А. Скуратова — младший научный сотрудник;
Е. О. Королева — младший научный сотрудник;
О. В. Юрасова — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
А. В. Терешенков — научный сотрудник;
Н. В. Петрикова — старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Skuratova — Junior Researcher;
E. O. Koroleva — Junior Researcher;
O. V. Yurasova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
A. V. Tereshenkov — Researcher;
N. V. Petrikova — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 16.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 546.883
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.027

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ СУЛЬФАТНО-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТХОДОВ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА

Максим Александрович Солодовников¹, Ирина Дмитриевна Трошкина²

^{1,2}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹solodovnikovmaksim1@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-3497-160X>

²troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Аннотация

В работе исследована сорбционная технология извлечения тантала из сульфатно-фторидных растворов, образующихся при переработке тантал-вольфрамового полупродукта отходов рений-никелевого жаропрочного суперсплава ЖС32 ВИ. Цель исследования — разработка эффективного метода рекуперации ценного тантала из сложного вторичного сырья. Методология включала сравнительный анализ эффективности сильноосновных анионитов (Lewatit K6367, Axionit VPA G2.4, Purolite A600) при исходной концентрации тантала 4037 мг/л, концентрациях H₂SO₄ и HF по 1 М и соотношении фаз Т:Ж = 1:50. Установлено, что максимальная степень извлечения тантала (85,3 %) достигается на анионите Lewatit K6367. Кинетические исследования выявили различные лимитирующие стадии: для гелевого анионита Axionit VPA G2.4 — внутренняя диффузия (k 8,99 г·мг^{-0.5}·мин^{-0.5}), для макропористых Purolite A600 и Lewatit K6367 — химическая реакция обмена (k 10,2·10⁻³ мин⁻¹ и 15,1·10⁻³ мин⁻¹ соответственно). Десорбция раствором фторида аммония (100 г/л) обеспечила извлечение 85 % сорбированного тантала.

Ключевые слова:

тантал, сорбция, суперсплав

Благодарности:

исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Финансирование:

работа выполнена на инициативной основе.

Для цитирования:

Солодовников М. А., Трошкина И. Д. Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания отходов рений-никелевого суперсплава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 142–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.027.

Original article

SORPTION RECOVERY OF TANTALUM FROM SULFATE-FLUORIDE LEACHING SOLUTIONS OF RHENIUM-NICKEL SUPERALLOY WASTE

Maksim A. Solodovnikov¹, Irina D. Troshkina²

^{1,2}D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹solodovnikovmaksim1@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-3497-160X>

²troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Abstract

This study investigates a sorption-based technology for recovering tantalum from sulfate-fluoride leaching solutions generated during the processing of tantalum-tungsten intermediate product derived from rhenium-nickel superalloy ZhS32 VI waste. The research aimed to develop an efficient method for reclaiming valuable tantalum from complex secondary raw materials. The methodology involved a comparative analysis of the efficiency of strongly basic anion exchange resins (Lewatit K6367, Axionit VPA G2.4, Purolite A600) under the following conditions: initial Ta concentration 4037 mg/L, 1 M H₂SO₄, 1 M HF, and solid-to-liquid ratio S:L — 1:50. It was found that the maximum tantalum recovery (85.3 %) was achieved using Lewatit K6367. Kinetic studies revealed different rate-determining steps: internal diffusion for the gel-type resin Axionit VPA G2.4 (k 8.99 g·mg⁻¹·min^{-0.5}), and chemical exchange reaction for the macroporous resins Purolite A600 and Lewatit K6367 (k 10.2·10⁻³ min⁻¹ and 15.1·10⁻³ min⁻¹, respectively). Desorption using an ammonium fluoride solution (100 g/L) recovered 85 % of the sorbed tantalum.

Keywords:

tantalum, sorption, superalloys

Acknowledgments:

the research was conducted using the equipment of the D.I. Mendeleev Collective Usage Center.

Funding:

the work was carried out on an initiative basis.

For citation:

Solodovnikov M. A., Troshkina I. D. Sorption recovery of tantalum from sulfate-fluoride leaching solutions of rhenium-nickel superalloy waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 142–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.027.

Введение

Переработка отходов — одна из важнейших проблем современных технологий [1, 2]. Отходы от производства и использования специальных сплавов являются вторичным сырьем. Разработка и усовершенствование технологий переработки отходов позволит значительно увеличить доступность тантала — ценного ресурса для различных отраслей промышленности [3].

Среди ренийевых сплавов, содержащих тантал, особое место занимают суперсплавы на основе никеля. Отходы Re-Ni-сплавов содержат большое количество ценных компонентов, которые могут быть использованы для производства новых продуктов. Рений-никелевые суперсплавы характеризуются многокомпонентным составом, включают в себя дорогостоящие редкие и цветные металлы, по этой причине к технологии утилизации отходов, образующихся в результате обработки изделий из этих сплавов, предъявляются требования комплексности переработки [4–7].

Тантал является ценным элементом, уступающим по своим химическим свойствам лишь благородным металлам [8–10]. Например, он не переходит в раствор в такой агрессивной среде, как царская водка, устойчив к воздействию большинства минеральных кислот, не подвергается коррозии, поэтому широко используется во многих отраслях промышленности [11].

Ввиду того, что количество потребителей танталосодержащей продукции значительно увеличилось, возросло и количество отходов, содержащих этот металл. В связи с этим разработка новых более эффективных способов его извлечения из вторичного сырья и усовершенствование существующих является важной задачей.

Наиболее распространенным гидрометаллургическим методом переработки отходов суперсплавов является выщелачивание минеральными кислотами [12–14]. При проведении процесса происходит переход большинства цветных металлов и рения в жидкую фазу, в сухом остатке концентрируются такие элементы, как: тантал, титан, молибден и вольфрам. Отделение вольфрама и молибдена от тантала осуществляют преимущественно электрохимическими методами [15, 16], однако возможно проведение спекания полупродукта с гидроксидом натрия или его солями, зачастую с Na_2CO_3 [17]. При таком способе переработки образуются вольфрамат и молибдат натрия, которые в процессе водного выщелачивания переходят из твердой фазы в жидкую, Ta и Ti концентрируются в сухом остатке.

Цель работы — сорбционное извлечение тантала из растворов выщелачивания танталового полупродукта переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

Результаты исследований

Танталовый продукт выщелачивали смесью плавиковой и серной кислот — 22,4 и 18 М соответственно, по окончании процесса раствор разбавляли до остаточной кислотности ~ 1 М по обеим кислотам.

Одним из способов извлечения тантала из сульфатно-фторидного раствора выщелачивания танталосодержащего полупродукта, образующегося при переработке отходов суперсплава ЖС32 ВИ, выбран сорбционный метод, т. к., в сравнении с экстракцией, сорбция имеет некоторые преимущества, а именно — более глубокое извлечение целевого компонента, а также пожаро-взрывобезопасность за счет отсутствия потоков легковоспламеняющихся жидкостей.

Сорбцию тантала проводили в статическом режиме [18]. Исходный раствор контактировали с сорбентами при постоянном перемешивании с помощью орбитального шейкера при соотношении фаз сорбент:раствор — 1:50 (г:мл). После сорбции фазы разделяли центрифугированием и проводили анализ водного раствора на содержание металла.

Содержание ионов металла в сорбенте (СЕ, мг/г) рассчитывали по изменению концентраций сорбируемого вещества в растворе до и после сорбции:

$$\text{СЕ} = (C_{\text{Ta}_0} - C_{\text{Ta}_x}) \cdot V/m, \quad (1)$$

где C_{Ta_0} , C_{Ta_x} — концентрация тантала в растворе до и после сорбции соответственно, г/л; V — объем исходного раствора, мл; m — навеска воздушно-сухого сорбента, г.

Степень сорбции тантала рассчитывали по уравнению:

$$E_{\text{Ta}} = ((C_{\text{Ta}_0} - C_{\text{Ta}_x}) / C_{\text{Ta}_0}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где C_{Ta_0} , C_{Ta_x} — концентрация тантала в растворе до и после сорбции соответственно, г/л.

На основании работ по сорбции и экстракции тантала из сульфатно-фторидных сред [19–21] в качестве сорбентов были апробированы материалы, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Сорбция тантала из сульфатно-фторидного раствора*

Сорбент	Равновесная степень извлечения, %
Axionit VPA G2.4	82,7
Purolite A600	81,3
ТВЭКС-ТАА 55 %	63,0
Lewatit MDS TP 260	14,2
ТВЭКС-ТБФ 55 %	18,0
Импрегнат МИБК	48,8
Lewatit K6367	85,3

* Условия: [Ta] — 4037 мг/л; [H₂SO₄] — 1 М, [HF] — 1 М; соотношение фаз Т:Ж = 1:50 (г:мл).

Наибольшая степень извлечения тантала из сульфатно-фторидного раствора наблюдалась при использовании сильноосновных анионитов Axionit VPA G2.4, Lewatit K6367, Purolite A600, в связи с чем дальнейшее извлечение целевого компонента проводили с их использованием (табл. 2).

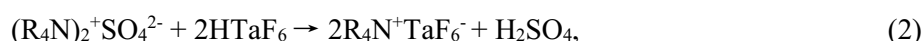
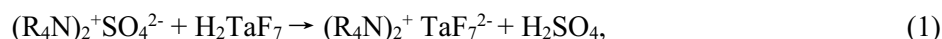
Таблица 2

Сорбция тантала из сульфатно-фторидного раствора на выбранных сорбентах

Сорбент	C _{равн.} , мг/л	Степень извлечения тантала за 1 контакт, %
Axionit VPA G2.4	699,2	82,7
Purolite A600	754,2	81,3
Lewatit K6367	592,5	85,3

* Условия: [Ta] — 4037 мг/л; [H₂SO₄] — 1 М, [HF] — 1 М; соотношение фаз Т:Ж = 1:50 (г:мл).

Основываясь на сведениях о классе функциональных групп, выбранных для последующей работы сорбентов (Purolite A600, Lewatit K6367 — четвертичный аммоний I типа; Axionit VPA G2.4 — винил-пиридиновые группы), механизм сорбции может быть описан следующими реакциями:



Для изучения основных кинетических показателей сорбции были построены интегральные кинетические кривые, представленные на рис. 1. Кинетику изучали методом ограниченного объема раствора.

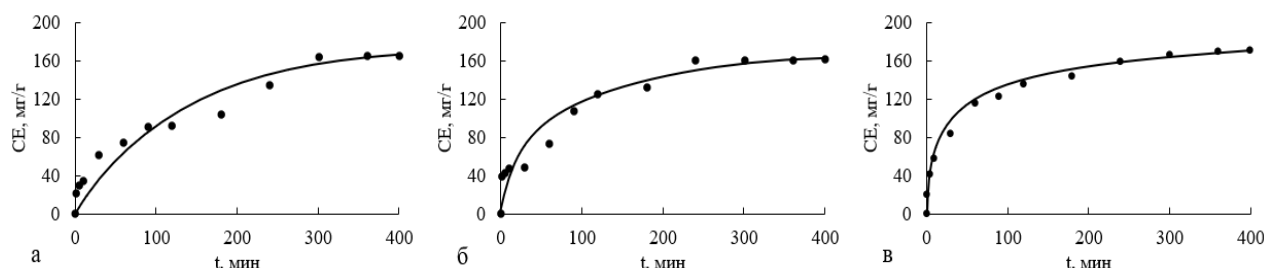


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции тантала из сульфатно-фторидного раствора на анионитах Axionit VPA G2.4 (а), Purolite A600 (б), Lewatit K6367 (в).

Условия: [Ta] — 4037 мг/л, [H₂SO₄] — 1 М, [HF] — 1 М; соотношение фаз Т:Ж = 1:50 (г:мл)

Математическую обработку интегральных кинетических кривых (рис. 1) осуществляли в соответствии с кинетическими и диффузионными моделями путем их линейаризации (рис. 2, табл. 3) по следующим уравнениям [22–23]:

модель псевдо-первого порядка Лагергрена:

$$\ln(CE - CE_{(t)}) = \ln(CE) - k_1 t;$$

модель псевдо-второго порядка Хо и Маккея:

$$t/CE_{(t)} = 1/(k_2 \cdot (CE)^2) + t/CE;$$

модель Бойда – Адамса – Майерса:

$$Bt = -\ln(1 - F);$$

модель Вебера – Морриса:

$$CE = k_{id} t^{1/2} + C,$$

где CE — равновесная сорбционная емкость, мг/г; $CE_{(t)}$ — сорбционная емкость в момент времени t , мг/г; k_1 — константа скорости модели псевдо-первого порядка Лагергрена, мин⁻¹; k_2 — константа скорости модели псевдо-второго порядка Хо и Маккея, г·мг⁻¹·мин⁻¹; Bt — кинетический коэффициент модели Бойда – Адамса – Майерса в момент времени t , ммоль/г; $F_{(t)}$ — безразмерный параметр модели Бойда – Адамса – Майерса в момент времени t ; k_{id} — константа скорости внутренней диффузии мг·г⁻¹·мин^{-1/2}; C — константа, связанная с толщиной пограничного слоя, мг/г.

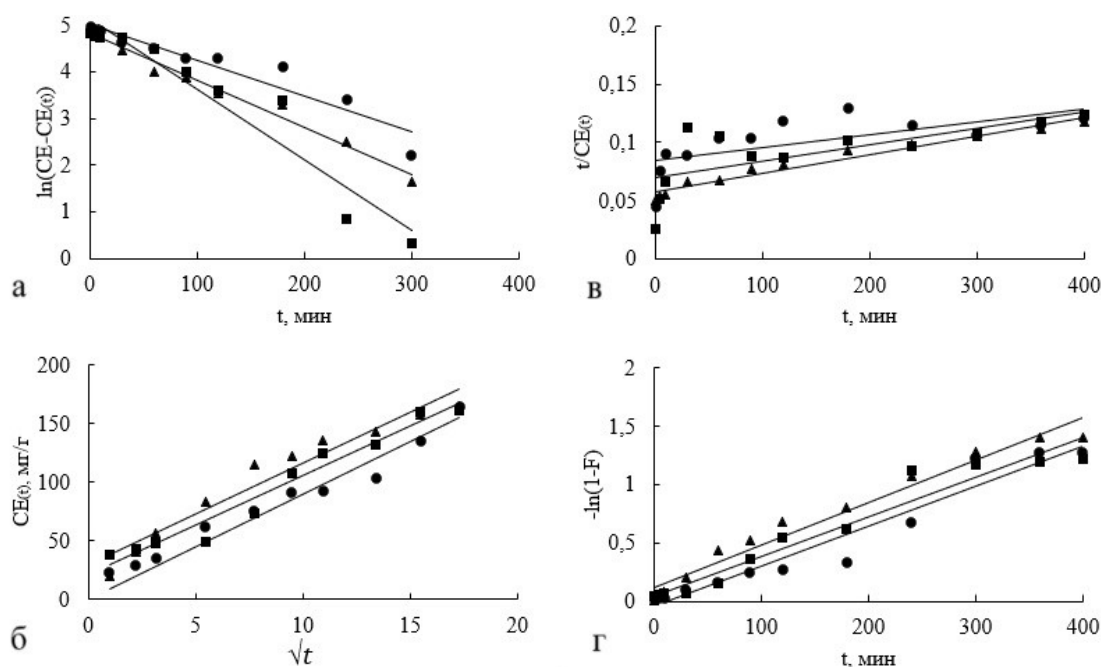


Рис. 2. Линейаризация интегральных кинетических кривых сорбции тантала из сульфатно-фторидного раствора по моделям псевдо-первого порядка (а), Вебера – Морриса (б), псевдо-второго порядка (в), Бойда – Адамса – Майерса (г). Axionit VPA G2.4 (•), Purolite A600 (■), Lewatit K6367 (▲)

На основании математической обработки кинетических данных установлено, что лимитирующей стадией сорбции тантала на анионите Axionit VPA G2.4 является внутренняя диффузия (R^2 0,9502, модель Вебера – Морриса) с константой скорости K_{id} 8,99 г·мг⁻¹·мин^{-0,5}. Для анионита Purolite A600 процесс контролируется химической реакцией обмена (R^2 0,9799, модель псевдо-первого порядка) при константе k_1 10,2·10⁻³ мин⁻¹, тогда как для анионита Lewatit K6367 лимитирующей стадией является внутренняя диффузия (R^2 0,9689, модель Бойда – Адамса – Майерса) с константой модели B 3,6·10⁻³ г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Таблица 3

Кинетические характеристики сорбентов

Сорбент	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Бойда – Адамса – Майерса		Модель Вебера – Морриса	
	R^2	$k_1 \cdot 10^{-3},$ 1/мин	R^2	$k_2 \cdot 10^{-3},$ г/(мг·мин)	R^2	$B \cdot 10^{-3},$ мг/г	R^2	$\frac{K_{id},}{\text{г}} \cdot \frac{1}{\text{мг} \cdot \text{мин}^2}$
Axionit VPA G2.4	0,9052	7,60	0,4525	0,37	0,9461	3,4	0,9502	8,99
Purolite A600	0,9799	10,2	0,4914	0,38	0,9483	3,4	0,9580	8,44
Lewatit K6367	0,9218	15,1	0,9600	0,35	0,9689	3,6	0,9461	8,70

В статическом режиме была проведена десорбция тантала раствором фторида аммония концентрацией 100 г/л с выбранных сорбентов [24, 25]. Кривые десорбции представлены на рис. 3.

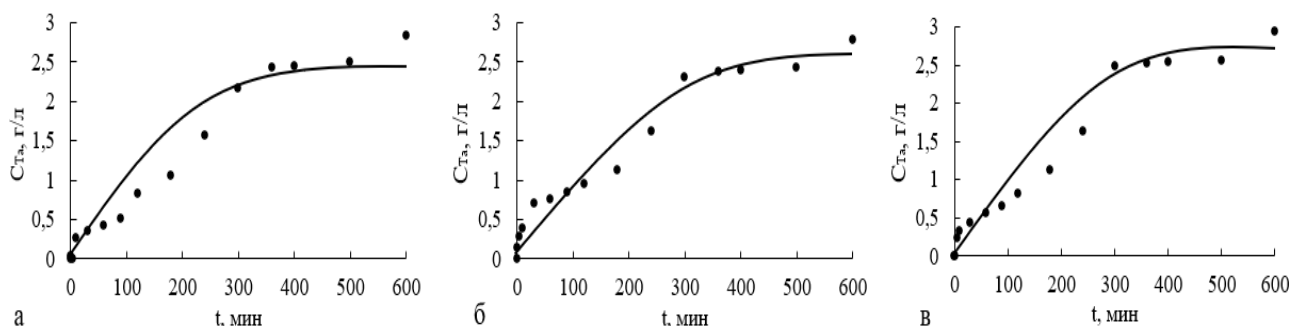


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые десорбции тантала раствором NH_4F (100 г/л) с анионитов: Axionit VPA G2.4 (а); Purolite A600 (б); Lewatit K6367 (в)

Как видно из рис. 3, равновесие десорбции тантала для выбранных сорбентов наступает через ~ 350 мин.

Максимальная достигнутая степень десорбции Та за один контакт составила 85 % для каждого из выбранных сорбентов.

Выводы

Установлена высокая эффективность сильноосновных анионитов (Lewatit K6367, Axionit VPA G2.4, Purolite A600) для извлечения тантала из сульфатно-фторидных растворов. Кинетика процесса лимитируется внутренней диффузией для гелевого анионита Axionit VPA G2.4 (модель Вебера – Морриса) с константой скорости K_{id} 8,99 г·мг⁻¹·мин^{-0,5}, химической реакцией обмена для макропористого анионита Purolite A600 (модель псевдо-первого порядка) с константой скорости k_1 10,2·10⁻³ мин⁻¹ и внутренней диффузией для анионита Lewatit K6367 (модель Бойда – Адамса – Майерса) с константой модели B 3,6·10⁻³ г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Десорбция раствором фторида аммония (100 г/л) обеспечивает извлечение 85 % тантала.

Список источников

1. Колобов Г. А., Панов В. С., Ракова Н. Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов (обзор) // Изв. вузов. Цвет. метал. 2015. № 1. С. 41–48.
2. Максимова А. М. Извлечение редких и редкоземельных металлов из техногенных объектов как путь к рациональному освоению недр // Вестн. евразийской науки. 2016. Т. 8, № 5(36). С. 43.

3. Hassan E. S. R., Chen Y., Abdel-Khalek N. A., Elbendari A. M. Enhanced tantalum and niobium recovery from fine-grained low-grade Abu Dabbab ore using Falcon concentration and magnetic separation. *Sci. Rep.*, 2025, vol. 15, no. 1, p. 10432.
4. Simco M. M., Bradshaw R. C., Hyers R. W. Recovery of Rhenium from Superalloy Swarf, Grindings, Turnings, and Scrap. *TMS Annual Meeting & Exhibition*. Cham, Springer Nature Switzerland, 2025, pp. 165–173.
5. Leszczyńska-Sejda K., Malarz J., Ciszewski M., Kopyto D., Goc K., Grzybek A., Benke G. Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium (VII) and Cobalt (II) from Waste. *Crystals*, 2024, vol. 14, no. 9, p. 783.
6. Ferron C. J., Peer J., Andrews J., Fleming C. A. Hydrometallurgical Production of High-Purity Ammonium Perrhenate from Superalloy Scrap. *Conference of Metallurgists*. Cham, Springer Nature Switzerland, 2024, pp. 1217–1223.
7. Kowalik P., Kopyto D., Benke G., Ciszewski M., Grzybek A., Malarz J., Leszczyńska-Sejda K. Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid. *Separations*, 2024, vol. 11, no. 9, p. 253.
8. Li X. T., Li J., Liu S. Q., Du S. H., Wang S. J., Chen J., Cheng S. B. Dual External Field Strategy in Regulating the Superhalogen Characteristics of the Non-Noble Metal Constituted Tantalum Oxide Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 2024, vol. 128, no. 27, pp. 5298–5306.
9. Moradizadeh L., Johar M., Chellehbari Y. M., Li X., Shahgaldi S. Optimized tantalum interlayer thickness for PTLs: Enhancing PEMWE performance, stability, and reducing precious metal loading. *J. Power Sources*, 2025, vol. 647, p. 237360.
10. Watanabe Y., Tange M., Kanaya Y., Okuyama H., Tanaka S. Tantalum Processing Development for Medical Applications Insights from Relationship of Thermal Processes and Mechanical Properties by LMM-based AM and MIM. *J. Japan Soc. Powder Metall.*, 2025, vol. 72, suppl., pp. S1099–S1102.
11. Yuan J., Wang Y., Hou X., Zhong J., Tan D. The influence of low degree of deformation on the corrosion resistance of pure tantalum in corrosive media. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2024, vol. 125, p. 106899.
12. Targanov I. E., Bardysh A. V., Troshkina I. D. Sorption of Rhenium from Cobalt–Nickel Mother Liquors Formed in Complex Processing of Rhenium-Containing Superalloy Waste. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 11, pp. 1715–1722.
13. Targanov I. E., Solodovnikov M. A., Troshkina I. D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izv. Non-Ferr. Metall.*, 2023, vol. 29, pp. 25–33.
14. Liu J., Tang J., Sun Y., Zhou Y., Shi F. Recovery of Ni and Co elements from superalloy leaching solution by sodium roasting and water leaching. *JOM*, 2024, vol. 76, no. 7, pp. 3393–3401.
15. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А. Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в аммиачно-карбонатных растворах под действием постоянного и переменного тока // Тр. Кольск. науч. центра РАН. Сер.: Техн. науки. 2022. Т. 13, № 1. С. 155–159.
16. Chen X., Sun Y., Wang L., Qu X., Zhao Y., Xie H. W., Yin H. Y. Electrochemically recycling degraded superalloy and valorizing CO₂ in the affordable borate-modified molten electrolyte. *Tungsten*, 2024, vol. 6, no. 2, pp. 382–393.
17. Рузиев У. Н., Гуро В. П., Шарипов Х. Т., Каюмов Б. Б. У., Ниязатов А. А. Сырье для модифицированных твердых сплавов на основе карбида вольфрама // Хим. журн. Казахстана. 2022. № 1(77). С. 37–50.
18. Panova Y., Aubakirov Y., Arbag H. Selection of sorption materials for the extraction of nickel and cobalt from the ore of the Gornostayevskoye deposit. *Chem. Bull. Kazakh Nation. Univ.*, 2021, vol. 102, no. 3, pp. 4–12.
19. Vodolazov L., Shvab A. Mathematical modeling of the kinetics of ion exchange of tantalum and niobium. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, vol. 261, no. 5, p. 1183.
20. de Souza Gonçalves G. A., de Carvalho T. C., Garjulli F., de Carvalho M. S., Espinosa D. C. R. Adsorption of niobium and tantalum contained in tin slag by ion-exchange resins: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Zh. Ustoich. Metall.*, 2023, vol. 9, no. 3, pp. 1329–1343.
21. Warshawsky A. Solvent impregnated resins. *Ion Exch. Solvent Extr.*, 1981, vol. 8, p. 229.
22. Ezzati R., Ezzati S., Azizi M. Exact solution of the Langmuir rate equation: New Insights into pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models for adsorption. *Vacuum*, 2024, vol. 220, p. 112790.
23. Taraba B., Bulavová P. Second or pseudo-second-order model for adsorption kinetics? *Sep. Sci. Technol.*, 2022, vol. 57, no. 10, pp. 1558–1562.
24. El-Kamash A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 151, no. 2–3, pp. 432–445.
25. Turkowska M., Karoń K., Milewski A., Jakóbk-Kolon A. Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using a fixed-bed column. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 4, p. 1513.

References

1. Kolobov G. A., Panov V. S., Rakova N. N. Tekhnologii vtorichnykh tugoplavkikh redkikh metallov (obzor) [Technologies of secondary refractory rare metals (review)]. *Izv. Vuzov. Tsvetn. Metall.*, 2015, no. 1, pp. 41–48. (In Russ.).
2. Maksimova A. M. Izvlechenie redkikh i redkozemel'nykh metallov iz tekhnogennykh ob"ektov kak put' k ratsional'nomu osvoeniyu neдр [Extraction of rare and rare-earth metals from technogenic sources as a path to rational subsoil development]. *Vestn. Evraziiskoi Nauki*, 2016, vol. 8, no. 5 (36), p. 43. (In Russ.).
3. Hassan E. S. R., Chen Y., Abdel-Khalek N. A., Elbendari A. M. Enhanced tantalum and niobium recovery from fine-grained low-grade Abu Dabbab ore using Falcon concentration and magnetic separation. *Sci. Rep.*, 2025, vol. 15, no. 1, p. 10432.
4. Simco M. M., Bradshaw R. C., Hyers R. W. Recovery of Rhenium from Superalloy Swarf, Grindings, Turnings, and Scrap. *TMS Annual Meeting & Exhibition*. Cham, Springer Nature Switzerland, 2025, pp. 165–173.
5. Leszczyńska-Sejda K., Malarz J., Ciszewski M., Kopyto D., Goc K., Grzybek A., Benke G. Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium (VII) and Cobalt (II) from Waste. *Crystals*, 2024, vol. 14, no. 9, p. 783.
6. Ferron C. J., Peer J., Andrews J., Fleming C. A. Hydrometallurgical Production of High-Purity Ammonium Perrhenate from Superalloy Scrap. *Conference of Metallurgists*. Cham, Springer Nature Switzerland, 2024, pp. 1217–1223.
7. Kowalik P., Kopyto D., Benke G., Ciszewski M., Grzybek A., Malarz J., Leszczyńska-Sejda K. Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid. *Separations*, 2024, vol. 11, no. 9, p. 253.
8. Li X. T., Li J., Liu S. Q., Du S. H., Wang S. J., Chen J., Cheng S. B. Dual External Field Strategy in Regulating the Superhalogen Characteristics of the Non-Noble Metal Constituted Tantalum Oxide Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 2024, vol. 128, no. 27, pp. 5298–5306.
9. Moradizadeh L., Johar M., Chellehbari Y. M., Li X., Shahgaldi S. Optimized tantalum interlayer thickness for PTLs: Enhancing PEMWE performance, stability, and reducing precious metal loading. *J. Power Sources*, 2025, vol. 647, p. 237360.
10. Watanabe Y., Tange M., Kanaya Y., Okuyama H., Tanaka S. Tantalum Processing Development for Medical Applications Insights from Relationship of Thermal Processes and Mechanical Properties by LMM-based AM and MIM. *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, 2025, vol. 72, suppl., pp. S1099–S1102.
11. Yuan J., Wang Y., Hou X., Zhong J., Tan D. The influence of low degree of deformation on the corrosion resistance of pure tantalum in corrosive media. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2024, vol. 125, p. 106899.
12. Targanov I. E., Bardysh A. V., Troshkina I. D. Sorption of Rhenium from Cobalt–Nickel Mother Liquors Formed in Complex Processing of Rhenium-Containing Superalloy Waste. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 11, pp. 1715–1722.
13. Targanov I. E., Solodovnikov M. A., Troshkina I. D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izv. Non-Ferr. Metall.*, 2023, vol. 29, pp. 25–33.
14. Liu J., Tang J., Sun Y., Zhou Y., Shi F. Recovery of Ni and Co elements from superalloy leaching solution by sodium roasting and water leaching. *JOM*, 2024, vol. 76, no. 7, pp. 3393–3401.
15. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevost'yanov M. A. Elektrokhimicheskaya pererabotka otkhodov tyazhelykh vol'framovykh spлавov v ammonochno-karbonatnykh rastvorakh pod deistviem postoyannogo i peremennogo toka [Electrochemical processing of heavy tungsten alloy waste in ammonia-carbonate solutions under direct and alternating current]. *Tr. Kol'sk. Nauch. Tsentra RAN. Ser.: Tekh. Nauki*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 155–159. (In Russ.).
16. Chen X., Sun Y., Wang L., Qu X., Zhao Y., Xie H. W., Yin H. Y. Electrochemically recycling degraded superalloy and valorizing CO₂ in the affordable borate-modified molten electrolyte. *Tungsten*, 2024, vol. 6, no. 2, pp. 382–393.
17. Ruziev U. N., Guro V. P., Sharipov Kh. T., Kayumov B. B. U., Niyazmatov A. A. Syr'e dlya modifitsirovannykh tverdykh spлавov na osnove karbida vol'frama [Raw materials for modified cemented carbides based on tungsten carbide]. *Khim. Zh. Kazakhstana*, 2022, no. 1 (77), pp. 37–50. (In Russ.).
18. Panova Y., Aubakirov Y., Arbag H. Selection of sorption materials for the extraction of nickel and cobalt from the ore of the Gornostaeviskoye deposit. *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.*, 2021, vol. 102, no. 3, pp. 4–12.
19. Vodolazov L., Shvab A. Mathematical modeling of the kinetics of ion exchange of tantalum and niobium. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, vol. 261, no. 5, p. 1183. (In Russ.).
20. de Souza Gonçalves G. A., de Carvalho T. C., Garjulli F., de Carvalho M. S., Espinosa D. C. R. Adsorption of niobium and tantalum contained in tin slag by ion-exchange resins: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Zh. Ustoich. Metall.*, 2023, vol. 9, no. 3, pp. 1329–1343. (In Russ.).
21. Warshawsky A. Solvent impregnated resins. *Ion Exch. Solvent Extr.*, 1981, vol. 8, p. 229.

22. Ezzati R., Ezzati S., Azizi M. Exact solution of the Langmuir rate equation: New Insights into pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models for adsorption. *Vacuum*, 2024, vol. 220, p. 112790.
23. Taraba B., Bulavová P. Second or pseudo-second-order model for adsorption kinetics? *Sep. Sci. Technol.*, 2022, vol. 57, no. 10, pp. 1558–1562.
24. El-Kamash A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 151, no. 2–3, pp. 432–445.
25. Turkowska M., Karoń K., Milewski A., Jakóbik-Kolon A. Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using a fixed-bed column. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 4, p. 1513.

Информация об авторах

М. А. Солодовников — аспирант;

И. Д. Трошкина — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

M. A. Solodovnikov — Graduate Student;

I. D. Troshkina — Dr. Sc. (Engineering), professor.

Статья поступила в редакцию 24.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 24.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья

УДК 54.062

doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.028

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ICP-AES

Вероника Денисовна Старовойтова¹, Инна Викторовна Абарина², Наталья Михайловна Коренкова³

^{1–3}Центр обеспечения качества «Нестле Россия», Жуковский, Россия

¹ver.starovojtova2015@yandex.ru

²basya03@yandex.ru

Аннотация

Научная статья представляет собой описание нового метода определения серы в пищевых продуктах, продовольственном сырье, кормах и продуктах их переработки, используя атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Ключевые слова:

сера, атомно-эмиссионная спектрометрия, метод, образец

Для цитирования:

Старовойтова В. Д., Абарина И. В., Коренкова Н. М. Определение содержания серы в пищевых продуктах методом ICP-AES // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.028.

Original article

DETERMINATION OF SULFUR CONTENT IN FOOD PRODUCTS BY ICP-AES METHOD

Veronica Denisovna Starovojtova¹, Inna Viktorovna Abarina², Natalia Mikhailovna Korenkova³

^{1–3}Nestle Russia Quality Assurance Center, Zhukovsky, Russia

¹ver.starovojtova2015@yandex.ru

²basya03@yandex.ru

Abstract

The scientific article describes a new method for determining sulfur in food products, food raw materials, feed and processed products using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-NPP).

Keywords:

sulfur, atomic emission spectrometry, method, sample

For citation:

Starovojtova V. D., Abarina I. V., Korenkova N. M. Determination of sulfur retention in food products by ICP-AES method // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.028.

Введение

Метод основан на измерении содержания серы в растворе, полученном путем минерализации пробы азотной кислотой в микроволновой печи под давлением, с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

В растениях и продуктах животного сера является важным компонентом структурных молекул (аминокислоты) и функциональных соединений (такие, как глутатион и тиамин). Глюкозинолаты также содержат серу [1].

Агликон производные глюкозинолатов, включая изотиоцианаты и тиоцианаты, токсичны для некоторых животных и птиц.

Поскольку спектроскопическими методами невозможно измерить концентрацию напрямую, а только с помощью преобразования сигнала эмиссии в концентрацию, концентрацию элемента в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику, представляющему собой зависимость интенсивности сигнала от концентрации элемента, построенному по результатам измерений серии градуировочных растворов.

Для коррекции матричных эффектов и дрейфа чувствительности масс-спектрометра используют внутренний стандарт.

Результаты исследований

Было проанализировано 16 стандартных образцов, включая бланк, каждый в трех повторностях. Концентрационный диапазон выбран исходя из предполагаемых значений серы в анализируемых пробах.

Для проверки линейности на больших концентрациях диапазон был расширен до 2 тыс. мкг/мл.

Расчетные значения представлены на графике, где по оси X отложена концентрация (мкг/л) в стандартах, по оси Y — аналитический сигнал — среднее из трех повторностей. Проведена визуальная оценка полученного графика на линейность, коэффициент корреляции $R^2 = 0,9999$ и $R^2 = 0,9995$ (рис. 1 и 2).

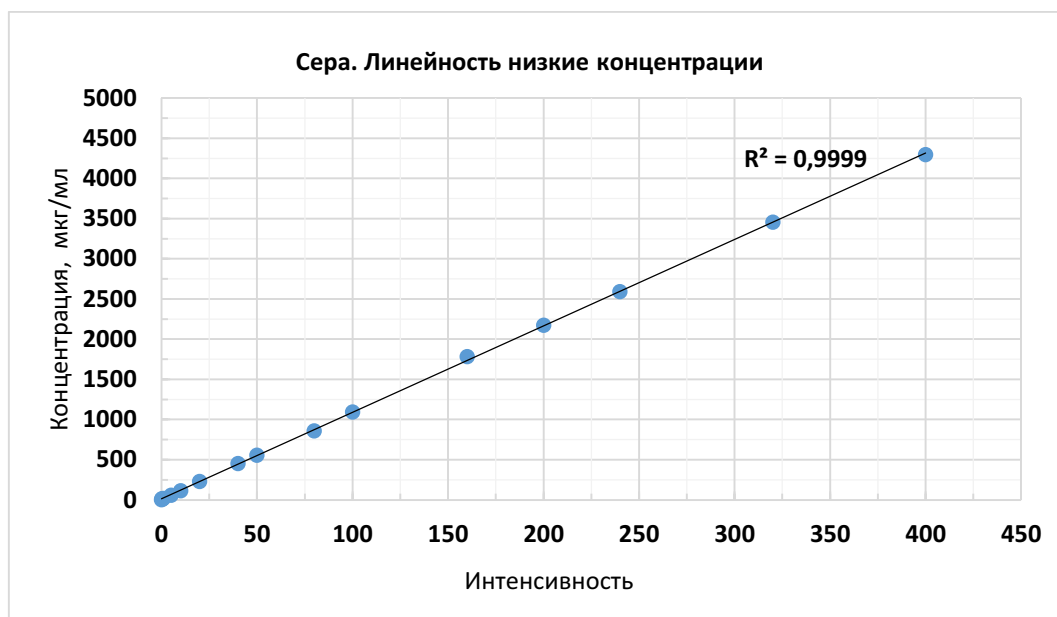


Рис. 1. Интенсивность серы при низких ее концентрациях

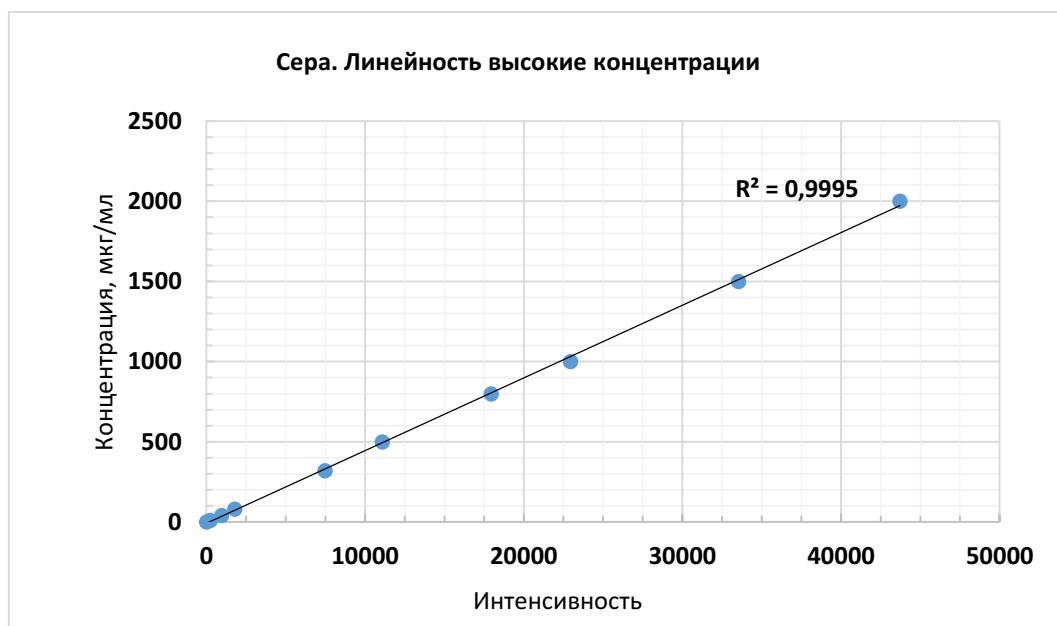


Рис. 2. Интенсивность серы при высоких ее концентрациях

Так как для аналитических целей не требуется концентрация выше 400 мг/л, регрессионный анализ, по концентрациям стандартных растворов (независимая переменная) и полученным интенсивностям (зависимая переменная), проводился до этого диапазона концентраций.

Предел инструментального обнаружения (LOD) был определен путем анализа 10 повторностей стандартного раствора с калибровочной концентрацией 5 мг/л. Данные СКО рассчитаны автоматически программой прибора.

В табл. 1 представлены теоретически рассчитанные значения $LOD = 3 \cdot СКО$, мг/л.

Таблица 1

Расчетные данные для LOD

Элемент	Средняя концентрация, мг/л	СКО, мг/л	$LOD = 3 \cdot СКО$, мг/л
S	4,99	0,22	0,66

Используя эти же данные, был посчитан теоретический предел $LOQ = 10 \cdot СКО$ (мг/л) и количественного определения LOQ (мг/кг) с учетом навесок $m = 0,35$ г и разбавления $V_p = 50$ мл (табл. 2) по формулам:

$$LOQ \text{ (мг/кг)} = LOQ \text{ (мг/л)} \cdot V_p / m;$$

$$LOQ = (2,2 \text{ мг/л} \cdot 50 \text{ мл}) / 0,35 \text{ г} = 314 \text{ мг/кг} = 0,03 \text{ \%}.$$

Таким образом, предел обнаружения $LOQ = 0,03 \text{ \%}$.

Таблица 2

Расчетные данные для LOQ

Элемент	Средняя концентрация (С, мг/л)	СКО, мг/л	$LOQ = 10 \cdot СКО$, мг/кг	$LOQ \text{ (мг/кг)} = LOQ \text{ (мг/л)} \cdot V_p / m$
S	4,99	0,22	2,2	314

Точность и прецизионность метода были проверены на коммерчески доступном образце и на образцах с внесением определенного количества стандартного раствора вещества в разном концентрационном диапазоне. Так были рассмотрены следующие образцы: рапсовый жмых, мука белой рыбы, яичный порошок и лабораторные референсные образцы.

Для проверки работоспособности метода использовались другие методы определения серы, которые указаны в методических указаниях по определению серы в растениях и кормах растительного происхождения. Данный метод основан на извлечении серы из растительного материала путем минерализации его смесью азотной и хлорной кислот, перевода в сульфаты и определении в виде взвеси сульфата бария турбидиметрическим методом. В качестве стабилизатора взвеси используется раствор желатина.

Выводы

В анализируемых образцах целевые значения серы варьируются от 80 до 120 %. После проведения анализа были получены следующие значения серы: в рапсовом жмыхе — 103 %, в муке белой рыбы — 102 %, в яичном порошке — 101 %, в референсных образцах — 98 и 105 %. Эти данные показывают, что степень открываемости вошла в желаемый диапазон.

Относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа должно быть меньше 20 %. Исходя из этого были получены следующие значения: в рапсовом жмыхе — 10,2 %, в муке белой рыбы — 2,0 %, в яичном порошке — 15,2 %, в референсах — 6,0 и 4,86 %.

Список источников

- Новиков Н. Н. Биохимия растений. М.: КолосС, 2012. 679 с.

References

1. Novikov N. N. Biochemistry of plants, Moscow: KolosS, 2012, 679 с.

Информация об авторах

В. Д. Старовойтова — студент, стажер-химик;

И. В. Абарина — инженер-химик;

Н. М. Коренкова — инженер-химик.

Information about the authors

V. D. Starovoitova — student, a trainee chemist;

I. V. Abarina — chemical engineer;

N. M. Korenkova — chemical engineer.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 666.3
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029

ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СПЕКАЮЩЕГО СЛОЯ НА ЧАСТИЦАХ SiC И ВОЛОКНАХ C/SiC МЕТОДОМ СИНТЕЗА В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ

Владимир Олегович Тарасов¹, Елена Иннокентьевна Истомина², Павел Валентинович Истомин³, Александр Вениаминович Надуткин⁴, Илья Михайлович Беляев⁵, Владислав Эвальдович Грасс⁶

¹Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

^{1–6}Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

¹vladimir260201@gmail.com

Аннотация

В статье представлены результаты экспериментов по нанесению титансодержащего слоя на карбидокремниевые частицы и углерод/карбидокремниевые волокна методом синтеза в расплаве солей. В качестве солевой композиции использовали смесь NaCl–KCl. Эксперименты по нанесению проводили в стационарной атмосфере аргона при температуре 900 °С.

Горячее прессование титанированных карбидокремниевых частиц проводили в графитовых пресс-формах при температуре 1700 °С и давлении 30 МПа в течение 1 ч. Полученные порошковые образцы, волокна и керамика были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами.

Ключевые слова:

метод синтеза в расплаве солей, титан, SiC, керамический материал, горячее прессование

Благодарности:

работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00788; <https://rscf.ru/project/25-19-00788/>).

Для цитирования:

Тарасов В. О., Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Беляев И. М., Грасс В. Э. Формирование титансодержащего спекающего слоя на частицах SiC и волокнах C/SiC методом синтеза в расплаве солей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 154–158. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029.

Original article

FORMATION OF TITANIUM-CONTAINING SINTERING LAYER ON SiC PARTICLES AND C/SiC FIBERS BY MOLTEN SALT SYNTHESIS

Vladimir O. Tarasov¹, Elena I. Istomina², Pavel V. Istomin³, Alexander V. Nadutkin⁴, Ilya M. Belyaev⁵, Vladislav E. Grass⁶

¹Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia

^{1–6}Institute of Chemistry, Federal Research Center Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

Abstract

The article presents the results of experiments on depositing a titanium-containing layer on silicon carbide (SiC) particles and carbon/silicon carbide (C/SiC) fibers using the molten salt synthesis method. A NaCl–KCl eutectic mixture was employed as the salt medium. The deposition experiments were conducted in a stationary argon atmosphere at 900 °C. Hot pressing of the titanated SiC particles was performed in graphite molds at 1700 °C under a pressure of 30 MPa for 1 hour. The resulting powder samples, fibers, and ceramic compacts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction (XRD).

Keywords:

molten salt synthesis, titanium, SiC, ceramics, hot pressing

Acknowledgments:

the work was carried out using the equipment of the Centers for Shared Use of Scientific Equipment the Center for Collective Use "Khimiya" of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Funding:

this work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 25-19-00788; <https://rscf.ru/project/25-19-00788/>).

For citation:

Tarasov V. O., Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Belyaev I. M., Grass V. E. Formation of a titanium-containing sintering layer on SiC particles and C/SiC fibers by synthesis in a salt melt // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 154–158. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.029.

Введение

Керамика на основе карбида кремния стала объектом пристального внимания исследователей в области материаловедения благодаря своим исключительным свойствам и разнообразным областям применения. Данный материал известен своей высокой твердостью, отличной теплопроводностью, химической инертностью, огнеупорностью и термической стабильностью, что делает его идеальным кандидатом для эксплуатации в суровых условиях [1–4]. Несмотря на высокие характеристики керамики на основе SiC, существуют проблемы ее эффективного и экономически выгодного производства. В частности, высокая температура спекания, обычно превышающая 2 тыс. °С, и, как следствие, очень высокий расход энергии.

В последние годы, благодаря своей простоте, а также быстрой скорости диффузии по сравнению с твердофазным синтезом, при производстве керамических материалов все чаще применяется синтез в расплаве солей [5–8]. В этом методе используются соли с относительно низкой температурой плавления, которые служат реакционной средой, ускоряя реакции и способствуя образованию требуемого конечного продукта при более низких температурах и за менее продолжительное время.

Обзор литературы показал, что титансодержащие добавки такие, как TiO₂ [9], TiC [10], TiN [11], Ti₂CN [12], TiB₂ [13], Ti₃AlC₂ [14] и Ti₃SiC₂ [15], способны улучшать спекаемость керамики SiC.

Целью данной работы являлась разработка методики нанесения титансодержащей спекающей добавки на поверхность частиц SiC и композитных волокон C/SiC методом синтеза в расплаве солей

Методы исследования

Кристаллический фазовый состав образцов как после синтеза в солевом расплаве, так и после горячего прессования определялся методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА). Микроструктуру и локальный элементный состав полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).

Обсуждение результатов экспериментов с частицами SiC

Схема эксперимента с частицами SiC представлена на рис. 1.

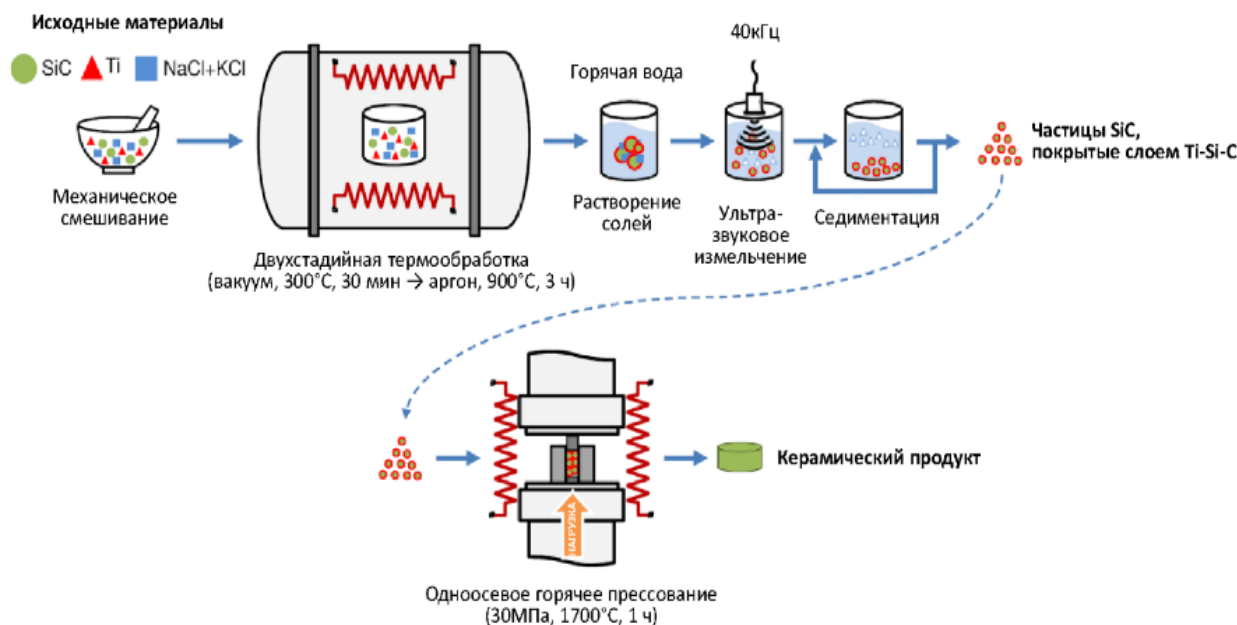


Рис. 1. Схема получения Ti-Si-C-покрытия на частицах SiC методом синтеза в солевом расплаве и условия горячего прессования полученных порошков

На СЭМ-изображениях образцов был обнаружен титансодержащий слой. Средняя толщина слоя увеличивается с 0,1 до 0,9 мкм при увеличении молярного соотношения Ti:SiC.

Составы кристаллических фаз всех образцов после синтеза в солевом расплаве приведены в табл. 1 вместе с условиями синтеза и полученной толщиной покрытия. Видно, что общее количество титансодержащих кристаллических продуктов в образцах систематически увеличивается с ростом молярного соотношения Ti:SiC, достигая 31 об. % при Ti:SiC, равном 0,4.

Таблица 1

Характеристики образцов после синтеза в солевом расплаве

Образец	Молярное соотношение Ti:SiC	Условия синтеза	Толщина покрытия Ti-Si-C, мкм	Фазовый состав по данным РФА, об. %			
				SiC	Ti ₅ Si ₃	TiC	Ti ₃ SiC ₂
1	0,05	900 °C; 1 ч	0,1	96	4	—	—
2	0,1	900 °C; 1 ч	0,3	95	4	1	—
3	0,2	900 °C; 3 ч	0,7	81	13	1	5
4	0,4	900 °C; 3 ч	0,9	69	23	6	2

Значения общей усадки образцов приведены в табл. 2 и демонстрируют сильную корреляцию с молярным соотношением Ti:SiC. Наибольшая усадка (около 6,5 мм) была достигнута для образца с самым высоким молярным соотношением Ti:SiC (образец 4). Плотность образцов систематически увеличивалась с увеличением молярного соотношения Ti:SiC. Таким образом, можно заключить, что молярное соотношение Ti:SiC и, следовательно, толщина слоя Ti-Si-C являются важными факторами, которые сильно влияют на поведение образцов при уплотнении во время горячего прессования.

Таблица 2

Характеристики образцов после горячего прессования

Образец	Молярное соотношение Ti:SiC	Общая усадка, мм	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Фазовый состав по данным РФА, об. %			
						SiC	TiC	Ti ₃ SiC ₂	TiSi ₂
1	0,05	1,5	2,05	50	47 ± 10	96	4	—	—
2	0,1	2,8	2,29	46	91 ± 5	93	3	4	<1
3	0,2	4,3	2,40	31	107 ± 20	84	7	5	4
4	0,4	6,5	3,24	10	213 ± 20	72	12	7	9

Обсуждение результатов эксперимента с волокнами C/SiC

Титанирование композитных волокон C/SiC в солевом расплаве привело к распределению титансодержащих фаз на поверхности волокон. Присутствие некоторого количества титана в солевом расплаве подтверждается наличием линий характеристического рентгеновского излучения титана в спектрах РСМА. По данным РФА в титанированных волокнах, прошедших стадию отмывки, помимо SiC и графитизированного углерода, присутствуют также титансодержащие фазы Ti₅Si₃ и TiC. По-видимому, в ходе термической обработки титан растворялся в солевом расплаве и в растворенном виде взаимодействовал с карбидокремниевой оболочкой композитных волокон, что приводило к образованию титансодержащих фаз.

Выводы

Проведены эксперименты по нанесению титансодержащего спекающего слоя на карбидокремниевые частицы и волокна методом синтеза в расплаве солей при T = 900 °C в условиях инертной атмосферы аргона.

Показано, что метод синтеза в расплаве солей позволяет формировать на карбидокремниевых частицах и волокнах титансодержащий слой, состоящий в основном из Ti₅Si₃, толщина которого закономерно возрастает с увеличением соотношения Ti/SiC.

Список источников

1. Ruys A. J. Silicon Carbide Ceramics: Structure, Properties and Manufacturing // 2023. P. 549.
2. Wang X., Gao X., Zhang Z., Cheng L., Ma H., Yang W. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41 (9), P. 4671–4688. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.051>.
3. Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications // Silicon 14. 2022. P. 12887–12900. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01998-9>.
4. Belyakov A. N., Markov M. A., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials // Refract. Ind. Ceram. 64. 2023. P. 299–310. <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00842-4>.
5. Li S., Song J., Che Y., Jiao S., He J., Yang B. Advances in molten salt synthesis of non oxide materials // Energ. Environ. Mater. 2023. Vol. 6. <https://doi.org/10.1002/eem2.12339>.
6. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders, in: C. Sikalidis (Ed.), Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications // InTech. 2011. P. 75–100.
7. Gupta S. K., Mao Y. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge // Prog. Mater. Sci. 117. 2021. 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>.
8. Gupta S. K., Mao Y. Recent developments on molten salt synthesis of inorganic nanomaterials: a review // J. Phys. Chem. C 125. 2021. P. 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>.
9. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V. D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite // Ceram. Int. 44. 2018. P. 14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>.
10. Arena H., Coulibaly M., Soum-Glaude A., Jonchere A., Arrachart G., Mesbah A., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A., Deschanel X. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 213. 2020. 110536. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110536>.
11. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN // Scripta Mater. 68. 2013. P. 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042>.
12. Jang S. H., Kim Y. W., Kim K. J. Effects of Y₂O₃-RE₂O₃ (RE = Sm, Gd, Lu) additives on electrical and mechanical properties of SiC ceramics containing Ti₂CN // J. Eur. Ceram. Soc. 36. 2016. P. 2997–3003. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.042>.
13. Bucevac D., Boskovic S., Matovic B., Krstic V. Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB₂ particles // Ceram. Int. 36. 2010. P. 2181–2188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.001>.
14. Chen W., Chen J., Zhu M., Zheng J., Ma N.N., Liu X., Chen Z., Huang Z. Fabrication of SiC ceramics with invariable value resistivity in the range of 20–400°C using MAX phase-Ti₃AlC₂ additives // J. Eur. Ceram. Soc. 41. 2021. P. 6248–6254. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>.
15. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K.K. A. Khort, Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC-Ti₃SiC₂ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 43. 2023. P. 1343–1351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036>.

References

1. Ruys A. J. Silicon Carbide Ceramics: Structure, Properties and Manufacturing, 2023, pp. 549.
2. Wang X., Gao X., Zhang Z., Cheng L., Ma H., Yang W. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review, J. Eur. Ceram. Soc. 2021, Vol. 41 No. 9, pp. 4671–4688. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.051>.
3. Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications, Silicon 14, 2022, pp. 12887–12900. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01998-9>.
4. Belyakov A. N., Markov M. A., Dyuskina D. A., Bykova A. D., Chekuryaev A. G., Kashtanov A. D. A comparative study of methods for obtaining silicon carbide ceramic materials, Refract. Ind. Ceram. 64, 2023, pp. 299–310. <https://doi.org/10.1007/s11148-024-00842-4>.
5. Li S., Song J., Che Y., Jiao S., He J., Yang B. Advances in molten salt synthesis of non oxide materials, Energ. Environ. Mater, 2023, Vol. 6. <https://doi.org/10.1002/eem2.12339>.
6. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders, in: C. Sikalidis (Ed.), Advances in ceramics-synthesis and characterization, processing and specific applications, InTech, 2011, pp. 75–100.
7. Gupta S. K., Mao Y. A review on molten salt synthesis of metal oxide nanomaterials: Status, opportunity, and challenge, Prog. Mater. Sci. 117, 2021, 100734. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100734>.
8. Gupta S. K., Mao Y. Recent developments on molten salt synthesis of inorganic nanomaterials: a review, J. Phys. Chem. C 125, 2021, pp. 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>.

9. Ahmoye D., Bucevac D., Krstic V. D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite, *Ceram. Int.* 44, 2018, pp. 14401–14407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.050>.
10. Arena H., Coulibaly M., Soum-Glaude A., Jonchere A., Arrachart G., Mesbah A., Pradeilles N., Vandenhende M., Maître A., Deschanel X. Effect of TiC incorporation on the optical properties and oxidation resistance of SiC ceramics, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 213, 2020, 110536. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110536>.
11. Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN, *Scripta Mater.* 68, 2013, pp. 281–284. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042>.
12. Jang S. H., Kim Y. W., Kim K. J. Effects of Y_2O_3 - RE_2O_3 (RE = Sm, Gd, Lu) additives on electrical and mechanical properties of SiC ceramics containing Ti_2CN , *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 2016, pp. 2997–3003. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.042>.
13. Bucevac D., Boskovic S., Matovic B., Krstic V. Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB_2 particles, *Ceram. Int.* 36, 2010, pp. 2181–2188. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.06.001>.
14. Chen W., Chen J., Zhu M., Zheng J., Ma N. N., Liu X., Chen Z., Huang Z. Fabrication of SiC ceramics with invariable value resistivity in the range of 20–400°C using MAX phase- Ti_3AlC_2 additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41, 2021, pp. 6248–6254. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>.
15. Podbolotov K., Moskovskikh D., Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K.K. A. Khort, Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC- Ti_3SiC_2 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43, 2023, pp. 1343–1351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.036>.

Информация об авторах

В. О. Тарасов — аспирант, старший лаборант;
Е. И. Истомина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
П. В. Истомин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. В. Надуткин — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. М. Беляев — кандидат технических наук, научный сотрудник;
В. Э. Грасс — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

V. O. Tarasov — Graduate Student;
E. I. Istomina — PhD (Chemistry), Researcher;
P. V. Istomin — PhD (Chemistry), Researcher;
A. V. Nadutkin — PhD (Technical), Researcher;
I. M. Belyaev — PhD (Technical), Researcher;
V. E. Grass — PhD (geological and mineralogical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 12.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 553.062/.067, 553.251, 553.21/.24, 515.14
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.030

АНАЛИЗ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ МИКРОТОМОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

**Василий Витальевич Тимошенко¹, Михаил Валерьевич Чернявский², Диана Владимировна Мануковская³,
Андрей Олегович Калашников⁴, Евгений Александрович Грачев⁵**

^{1, 2, 5}Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

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

⁴Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴Инженерная школа, Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

¹timvasv2gg@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-5916-8867>

²chernjavskiy.mv15@physics.msu.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6996-141X>

³d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

⁴a.kalashnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6766-7174>

⁵grachevea@gmail.com

Аннотация

В работе представлен метод количественного описания внутренней 3D-структуры природного образца (меймечит) на основе интегральной геометрии и алгебраической топологии. В качестве исходных данных используется микротомографическое изображение (разрешение — 51 мкм); изображение сегментируется по уровням рентгеновской плотности методом multi-Otsu, после чего для выделенных фаз извлекаются связанные компоненты и вычисляются инвариантные интегрально-геометрические характеристики — функционалы Минковского M_0 – M_3 и соответствующие им числа Бетти b_0 , b_1 , b_2 . Предложен и проверен на устойчивость классификатор корректности сегментации на основе поведения M_0 – M_2 ; детальная топологическая интерпретация комбинаций фаз позволила связать вычисленные топологические параметры с геологическими и минералогическими особенностями образца.

Ключевые слова:

микротомография, сегментация, multi-Otsu, функционалы Минковского, числа Бетти, связанные компоненты, топологический анализ.

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0055; Геологического института Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2024-0008; Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0055; № FMEZ-2024-0008; МГУ.

Для цитирования:

Тимошенко В. В., Чернявский М. В., Мануковская Д. В., Калашников А. О., Грачев Е. А. Анализ топологических особенностей трехмерных структур на примере микротомографического изображения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 159–162. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.030.

Original article

ANALYSIS OF TOPOLOGICAL FEATURES OF THREE-DIMENSIONAL STRUCTURES USING X-μCT IMAGES

**Vasiliy V. Timoshenko¹, Mikhail V. Chernyavskiy², Diana V. Manukovskaya³, Andrey O. Kalashnikov⁴
Evgeniy A. Grachyov⁵**

^{1, 2, 5}Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia ³Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

⁴Geological Institute — Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

⁴Engineering School of the Apatity branch of the Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

¹timvasv2gg@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-5916-8867>

²chernjavskiy.mv15@physics.msu.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6996-141X>

³d.manukovskaia@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9139-3502>

⁴a.kalashnikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6766-7174>

⁵grachevea@gmail.com

Abstract

This study presents a method for quantitative description of the internal 3D structure of a natural sample (meimechite) based on integral geometry and algebraic topology. Microtomography (with 51 μm voxel resolution) was used as the source data. The image was segmented into phases according to X-ray density levels using the multi-Otsu method. For each phase, connected components were extracted, and invariant integral-geometric characteristics were computed — Minkowski functionals M_0 – M_3 and their corresponding Betti numbers b_0 , b_1 , b_2 . A segmentation quality classifier based on the behavior of M_0 – M_2 was proposed and tested for stability. A detailed topological interpretation of combined phases allowed the identified topological signatures to be related to the geological and mineralogical features of the sample.

Keywords:

microtomography, segmentation, multi-Otsu, Minkowski functionals, Betti numbers, connected components, topological analysis

Acknowledgments:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Resources of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2025-0055; Geological Institute of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2024-0008; and M. V. Lomonosov Moscow State University.

Funding:

state assignment on the topic of research and development No. FMEZ-2025-0055; No. FMEZ-2024-0008; Moscow State University.

For citation:

Timoshenko V. V., Chernyavsky M. V., Manukovskaya D. V., Kalashnikov A. O., Grachev E. A. Analysis of topological features of three-dimensional structures using X- μ CT images // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 159–162. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.030.

Введение

Современные методы трехмерной визуализации внутренней структуры, в частности рентгеновская микротомография, открывают широкие возможности для исследования внутреннего строения минералов, горных пород и композитных материалов без разрушения образца. Такие методы позволяют получать детализированные объемные изображения, на которых фиксируются не только размеры и формы зерен, но и распределение фаз, наличие пор, трещин и каналов. Для интерпретации подобных данных требуется надежный математический аппарат, обеспечивающий количественное и воспроизводимое описание наблюдаемых структур.

Традиционно для анализа микротомографических изображений применялись подходы, основанные на фрактальной геометрии, морфометрических характеристиках или статистическом распределении размеров частиц [1]. Однако в последние десятилетия все большее внимание уделяется методам интегральной геометрии и алгебраической топологии, которые позволяют описывать не только метрические, но и топологические свойства трехмерных объектов [2, 3]. Эти подходы оперируют с так называемыми функционалами Минковского, которые служат универсальными инвариантами формы и связности, а также с бетти-числами, отражающими число компонент связности, «туннелей» и замкнутых пустот в структуре.

Одним из ключевых этапов такого анализа является сегментация изображения, т. е. разбиение исходного томографического объема на отдельные фазы по различию в рентгеновской плотности. Для этого применяются различные алгоритмы: от классических пороговых методов [4] до их многоклассовых модификаций [5], позволяющих автоматически находить оптимальные границы между фазами. В геологических задачах сегментация особенно критична, поскольку точность последующих вычислений напрямую зависит от корректного выделения минералов и их границ.

На следующем этапе выделяются связные компоненты внутри каждой фазовой маски. Для этого применяются специализированные алгоритмы поиска компонент связности в трехмерной решетке, например, реализованные в библиотеке `sc3d`. Такой подход позволяет перейти от абстрактного бинарного изображения к конкретным объектам — зернам, порам, кластерам, — которые затем можно анализировать индивидуально.

На выделенных объектах вычисляются функционалы Минковского (M_0 – M_3) и связанные с ними бетти-числа. Эти показатели дают компактное, но информативное описание внутренней структуры: объем (M_0), площадь поверхности (M_1), интегральная средняя кривизна (M_2), а также характеристика Эйлера (M_3), связанная с топологической связностью. В геологических приложениях подобные характеристики позволяют, например, выявить особенности распределения минералов, оценить пористость и связанность каналов или установить наличие изолированных включений.

Таким образом, сочетание сегментации, выделения компонент связности и топологического анализа дает мощный инструментарий для количественного описания трехмерной микроструктуры. Данный подход уже доказал свою эффективность в исследованиях горных пород, пористых сред и композитов. В настоящей работе основное внимание уделено именно тому, как корректно провести сегментацию микротомографического изображения и каким образом рассчитанные на ее основе топологические параметры могут быть использованы для интерпретации геологических и минералогических особенностей образца.

Материалы и методы

Образец меймечита был выбран из-за присутствия множества различных включений. Включения и наличие нескольких рентгеноплотностных фаз делают образец удобной моделью для отработки методов многоклассовой сегментации и последующего топологического анализа. Съемка выполнялась на рентгеновском микротомографе в режиме спиральной реконструкции. Параметры съемки: — разрешение вокселя — 51 мкм; разрешение среза — 2024×2024 пикселя и итоговый объем из 436 срезов.

Из исходного трехмерного изображения в оттенках серого были выделены рентгеноплотностные фазы. Для выбора порогов используется метод multi-Otsu (множественное расширение классического Otsu), который минимизирует внутриклассовую дисперсию при разбиении гистограммы на заданное число классов. После оптимизации порогов для каждой фазы получается бинарный объем (маска) этой фазы.

Для каждой фазовой маски применяется алгоритм поиска связанных компонент — реализованный через библиотеку `sc3d` (функция `connected components`). В работе была использована 26-связность для минимизации расщепления тонких каналов. В результате был получен набор объектов-связных компонент, каждая из которых далее рассматривается отдельно при вычислении геометрических инвариантов.

Для каждого объекта вычисляются четыре функционала Минковского в 3D: M_0 (объем V), M_1 (площадь поверхности S), M_2 (интегральная средняя кривизна C) и M_3 (характеристика Эйлера/Эйлера – Пуанкаре χ). M_3 — характеристика Эйлера – Пуанкаре $\chi = b_0 - b_1 + b_2$). Практически M_0 – M_2 дают непрерывные метрики формы и размера, а M_3 (и отдельные b_i) — дискретную топологическую информацию о связности, наличии туннелей и изолированных пустот. Функционалы Минковского и числа Бетти вычислялись с помощью общепринятых методов из библиотек `Quantimpy` и `MatImage` для Python и MATLAB.

Результаты

На примере меймечита было выделено 4 рентгеноплотностные фазы (соответствие минералам проверялось по известным описаниям и по распределению интенсивностей). После сегментации методом multi-Otsu-бинаризации каждая фаза была представлена отдельной маской; извлечение компонент показало разнообразие размеров: от единичных вокселей до объемных зерен размером миллиметрового порядка (в воксельном выражении).

Вычисленные на связных компонентах функционалы M_0 – M_2 продемонстрировали устойчивую и различимую группировку объектов по форме и объему; плоскостная аппроксимация этих метрик дала высокое R^2 для основных фаз, что использовано как независимая проверка топологической корректности сегментации.

Анализ M_3 и чисел Бетти выявил: для оливина (фаза с выраженной зернистой структурой) — высокая b_1 (много «туннелей», каналов), для серпентинита — сеть, опоясывающая оливин, а для магнитита — множество мелких, почти изолированных включений (высокое b_0 и почти нулевое b_1). Сравнение сумм отдельных чисел Бетти и чисел Бетти объединенных фаз позволило формально доказать наличие каналов, заполненных одними минералами и окруженных другими.

Выводы

Подход, сочетающий сегментацию, извлечение связных компонент и вычисление функционалов Минковского вместе с анализом чисел Бетти, дает компактный и информативный набор количественных признаков для описания 3D-структуры пористых и зернистых материалов, в котором M_0 – M_2 служат как метрики размера и формы, а M_3 и b_i дают прямую топологическую интерпретацию (количество изолированных объемов, туннелей и компонент). Сопоставление этих метрик между фазами и их комбинациями позволяет формулировать геолого-генетические гипотезы о формировании минеральных ассоциаций.

Список источников

1. Higgins, M. D. Quantitative Textural Measurements in Igneous and Metamorphic Petrology 403 (Cambridge University Press, 2006).
2. Michielsen, K. & Raedt, H. Integral-geometry morphological image analysis. Phys. Rep. 347, 461–538. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00106-X](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00106-X) (2001).
3. Mantz, H., Jacobs, K. & Mecke, K. Utilising minkowski functionals for image analysis: a marching square algorithm. J. Stat. Mech. 12, P12015. <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2008/12/P12015> (2008).
4. Otsu, N. A threshold selection method from gray-level histograms. IEEE Trans. Syst. Man Cybern. 9, 62–66. <https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076> (1979).
5. Liao, P.-S., Chen, T.-S. & Chung, P.-C. A fast algorithm for multilevel thresholding. J. Inf. Sci. Eng. 17(5), 713–727.

References

1. Higgins, M. D. Quantitative Textural Measurements in Igneous and Metamorphic Petrology 403 (Cambridge University Press, 2006).
2. Michielsen, K. & Raedt, H. Integral-geometry morphological image analysis. Phys. Rep. 347, 461–538. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00106-X](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00106-X) (2001).
3. Mantz, H., Jacobs, K. & Mecke, K. Utilising minkowski functionals for image analysis: a marching square algorithm. J. Stat. Mech. 12, P12015. <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2008/12/P12015> (2008).
4. Otsu, N. A threshold selection method from gray-level histograms. IEEE Trans. Syst. Man Cybern. 9, 62–66. <https://doi.org/10.1109/TSMC.1979.4310076> (1979).
5. Liao, P.-S., Chen, T.-S. & Chung, P.-C. A fast algorithm for multilevel thresholding. J. Inf. Sci. Eng. 17(5), 713–727.

Информация об авторах

В. В. Тимошенко — аспирант;

М. В. Чернявский — аспирант

Д. В. Мануковская — младший научный сотрудник;

А. О. Калашников — кандидат геологических наук, ведущий научный сотрудник, директор;

Е. А. Грачев — кандидат технических наук доцент.

Information about the authors

V. V. Timoshenko — PhD student;

M. V. Chernyavskiy — PhD student;

D. V. Manukovskaya — Junior researcher;

A.O. Kalashnikov — PhD (Geology), Senior Researcher; Director;

E. A. Grachyov — PhD (Technology), Associate professor.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 661.183.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031

ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

**Ольга Александровна Тимошчик¹, Елена Анатольевна Белогурова², Вера Владимировна Тюкавкина³,
Наталья Станиславовна Арешина⁴, Александр Георгиевич Касиков⁵, Александр Михайлович Калинин⁶,
Евгений Минбалиевич Салахов⁷, Евгений Александрович Курбатов⁸**

^{1–6}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

^{7, 8}Акционерное общество «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>

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

³v.tiukavkina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

⁴n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>

⁵a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁶a.kalinkin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

⁸sn@kolagmk.ru

Аннотация

Рассмотрены возможные области применения диоксида кремния, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК». Показана возможность применения кремнезема в строительной индустрии в качестве добавки в цементы и в качестве сорбента для сорбции ниобия.

Ключевые слова:

диоксид кремния, цемент, силикатные добавки, прочность, сорбция, модификация поверхности, ниобий

Для цитирования:

Тимошчик О. А., Белогурова Е. А., Тюкавкина В. В., Арешина Н. С., Касиков А. Г., Калинин А. М., Салахов Е. М., Курбатов Е. А. Применение аморфного кремнезема, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031.

Original article

APPLICATION OF AMORPHOUS SILICA OBTAINED FROM METALLURGICAL SLAGS OF JSC “KOLA MMC”

**Olga A. Timoshchik¹, Elena A. Belogurova², Vera V. Tyukavkina³, Natalia S. Areshina⁴,
Alexander G. Kasikov⁵, Alexander M. Kalinkin⁶, Evgeny M. Salakhov⁷, Evgeny A. Kurbatov⁸**

^{1–6}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{7, 8}Join Stock Company “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>

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

³v.tiukavkina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

⁴n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>

⁵a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁶a.kalinkin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

⁸sn@kolagmk.ru

Abstract

Possible applications of silicon dioxide obtained from metallurgical slags of JSC “Kola MMC” are considered. The possibility of using silica in the construction industry as an additive to cements and as a sorbent for sorption of niobium is shown.

Keywords:

silica, cement, silicate additives, strength, sorption, surface modification, niobium

For citation:

Timoshchik O. A., Belogurova E. A., Tyukavkina V. V., Areshina N. S., Kasikov A. G., Kalinkin A. M., Salakhov E. M., Kurbatov E. A. Application of amorphous silica obtained from metallurgical slags of JSC “Kola MMC” // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031.

Введение

Диоксид кремния находит широкое применение в различных областях промышленности. Чаще всего его используют в строительной индустрии. Это объяснимо тем, что кремнезем улучшает свойства строительных композитов и материалов. Добавка диоксида кремния в цемент способствует ускорению процесса гидратации силикатов кальция и обеспечивает формирование более плотной микроструктуры. К другим преимуществам можно отнести то, что кварцевый песок, который обычно используют, имеет более крупные зерна в сравнении с кремнеземом. Добавка кремнезема в цемент снижает его стоимость [1].

Широкое применение диоксид кремния находит в сорбции [2–5]. Модифицированные и чистые порошки используются для сорбции ионов различных металлов и органических веществ. Преимущества диоксида кремния заключаются в том, что он не является токсичным, легкодоступен и распространен.

Одним из распространенных источников кремнезема являются металлургические отходы, к которым относятся металлургические шлаки. Этот вид техногенных отходов содержит в себе тяжелые металлы, которые со временем вымываются в окружающую среду, нанося ей вред. Переработка металлургических шлаков не является эффективной без выделения ценных компонентов, к которым относится диоксид кремния.

Цель работы заключается в возможности применения, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК», диоксида кремния в качестве добавки в цементы и сорбента.

Результаты исследований

Диоксид кремния получен из металлургических шлаков АО «Кольской ГМК» в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. Исследовались текстурные характеристики и химический состав образцов (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Состав полученного диоксида кремния

SiO ₂	Fe	Ca	Mg	Cu	Ni	S	Ti
93,1	1,7	0,26	0,25	0,005	0,004	3,1	0,015

Таблица 2

Текстурные характеристики диоксида кремния

$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{пор}$, нм
799,2	0,558	2,68

Как видно из табл. 2, образец имеет развитую удельную поверхность, образец является мезопористым, поскольку размер пор находится в диапазоне 2–50 нм [7].

Полученный порошок диоксида кремния был изучен ИК-спектрометрическим методом (рис. 1). В области 3443 см⁻¹ проявляются колебания различных силанольных групп наряду с валентными колебаниями адсорбированной воды. Сигнал в области 1639 см⁻¹ относится к колебаниям адсорбированной воды. Полоса поглощения с сигналом 1097 см⁻¹ связана с продольными, поперечными и смешанными колебаниями Si-O-Si-связей. Пик поглощения в области 965 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Si-OH. Полосы в интервалах 799, 587 и 468 см⁻¹ соответствуют валентным асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si-O-Si и валентным симметричным колебаниям Si-O-Si.

Исследование диоксида кремния в качестве добавки в цемент проводилось на образцах размерами 2 × 2 × 2 см, которые твердели при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 90–95 %. По причине высокой удельной поверхности диоксида кремния перед введением его добавки в цемент порошок подвергали ультразвуковому диспергированию. При изучении рассматривалось количество добавки 0,1–1,0 мас. %. В табл. 3 представлены результаты исследования добавки SiO₂ на прочность при сжатии цементного камня.

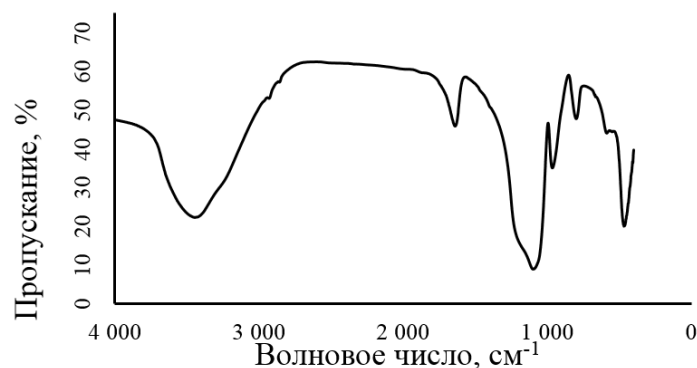


Рис. 1. ИК-спектр полученного образца диоксида кремния

Таблица 3

Влияние количества добавки диоксида кремния на прочность при сжатии цементного камня в зависимости от времени твердения

Кол-во добавка, мас. %	ПАВ, %	В/Ц	Прочность при сжатии через ... сут твердения, МПа			
			3	28	90	180
–	–	0,26	54,9	95,4	101,3	112,6
0,1	0,037	0,28	56,9	106,0	109,3	113,1
0,5	0,037	0,28	55,2	106,5	116,4	135,5
1,0	0,037	0,30	54,3	92,0	116,8	–

Как видно из табл. 3, добавка 0,5 % увеличивает прочность цемента на 20,3 % через 180 сут, в то время как 0,1 % на 11,1 % превышает прочность контрольного образца через 28 сут, а затем разница идет на спад (до 0,4 % на 180 сут). Во многих других исследованиях требуется больше добавки диоксида кремния, и при этом достигаются меньшие значения прочности [8–10].

Использование диоксида кремния в качестве сорбента широко распространено во всем мире [3–5]. Возможность модифицирования различными органическими и неорганическими реагентами делает его крайне востребованным в процессе сорбции. Кроме того, это позволяет улучшить сорбционные свойства.

Выделение ниобия из растворов необходимо проводить, поскольку данный элемент находит применение в производстве сталей, ракетостроении, атомной энергетике, радиотехнике и электронике, для производства космической и воздушной техники, а также в химическом производстве. Одним из известных источников ниобия являются титансодержащие руды [11]. Сорбция ниобия является наиболее предпочтительным методом в сравнении с экстракцией и осаждением. Сорбцию ниобия рассматривали на образцах диоксида кремния, выделенных из металлургических шлаков. В литературе для сорбции ниобия часто используют ионообменные смолы [11–13].

Сорбцию ниобия на диоксиде кремния проводили из модельного раствора, содержащего 0,1 г/л ниобия и 40 г/л серной кислоты. Процесс сорбции осуществлялся при следующих условиях: Т:Ж = 1:30, $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$. В табл. 4 представлены результаты сорбции ниобия. Как видно, при сорбции ниобия на диоксиде кремния, модифицированном ТОФО (триоктилфосфин оксид), достигаются высокие показатели извлечения. Также стоит отметить, что чистый диоксид кремния имеет более высокие показатели по извлечению ниобия относительно модифицированного ТАА (триалкиламин).

Таблица 4

Извлечение ниобия сорбентами на основе диоксида кремния

Сорбент	Извлечение, %
SiO ₂	61
SiO ₂ + ТАА, SO ₄ ²⁻	43
SiO ₂ + ТОФО	>98

Выводы

Полученные в результате переработки металлургических шлаков АО «Кольская ГМК» диоксиды кремния могут быть использованы в качестве добавки в цементы. При использовании 0,5 % добавки прочность цементного камня увеличивается на 20 %. При изучении сорбции ниобия установлено, что необходимо проводить модифицирование поверхности диоксида кремния ТОФО для достижения высоких степеней извлечения (98 %). Модифицирование ТАА при этом не позволяет достигнуть высоких степеней извлечения (43 %).

Список источников

1. Пермякова М. Б., Воронин К. М., Трубкин И. С., Ильин А. Н., Краснова Т. В. Влияние добавки микрокремнезема на удобоукладываемость и плотность равно подвижных бетонных смесей и прочность бетона // Международный научно-исследовательский журнал. 2023. № 3(129). <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.41>.
2. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk // International Journal of Science and Research, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
3. Тимошик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г., Брюханова М. В. Сорбция ванадия (V) и никеля (II) на аморфных кремнеземах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 253–260. doi:10.37614/2307-5252.2021.2.5.051.
4. Timoshchik O. A., Batueva T. D., Belogurova E. A., Kasikov A. G. Adsorption of vanadium (V) on amorphous and modified silica // Water. 2024. Vol. 16. No 24. 3628. doi: 10.3390/w16243628.
5. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica / Qiao-yu Song [et al.] // Water Air Soil Pollut. 2020. Vol. 231. 460. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.
6. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. Deep processing of dump slag from the copper-nickel industry // Metals. 2023. Vol. 13. No 7. 1265. doi: 10.3390/met13071265.
7. Астрова Е. В., Воронков В. Б., Нащекин А. В., Парфеньева А. В., Ложкина Д. А., Томкович М. В., Кукушкина Ю. А. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. Вып. 4. С. 540–549. doi: 10.21883/000000000000.
8. Способ приготовления бетонной смеси: пат. 2806358 Рос. Федерация. № 2022121385; заявл. 05.08.2022; опубл. 31.10.2023, Бюл. №31. 10 с.
9. Ткач Е. В., Темирганов Р. И., Ткач С. А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 5. С. 215–226.
10. Fan C., Zheng Y., Zhang S., Guo P., Ma J. Study on bonding properties and constitutive model of steel bar and nano-SiO₂ reinforced recycled aggregate concrete // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 449. 138411. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138411>.
11. Байгенженов О. С., Тойшыбек А. М., Хабиев А. Т., Алтмышбаева А. Ж., Дагубаева А. Т. Извлечение ниобия из отходов титанового производства с помощью катионообменных сорбентов // Complex Use of Mineral Resources. 2021. Vol. 3. doi: 10.31643/2021/6445.33.
12. Рычков В. Н., Цевин А. П. Ионные равновесия в смешанных сульфатно-фторидных растворах и поведение ионов редких металлов при сорбции из них аминокарбоксильными амфолитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 425–441.
13. Способ извлечения ниобия из фторсодержащего водного раствора: пат. 2421531 Рос. Федерация. № 2010103250/02; заявл. 01.02.2010; опубл. 20.06.2011, Бюл. №17. 7 с.

References

1. Permyakova M. B., Voronin K. M., Trubkin I. S., Il'in A. N., Krasnova T. V. Vliyanie dobavki mikrokremnezema na udoboukladyvaemost' i plotnost' ravno podvizhnykh betonnykh smesei i prochnost' betona. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*, 2023, No 3(129). (In Russ.) <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.41>
2. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk. *International Journal of Science and Research*, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
3. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G., Bryukhanova M. V. Sorbtsiya vanadiya (V) i nikelya (II) na amorfnykh kremnezemakh // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie*. Series 5, 2021, Vol. 11, No 2, pp. 253–260. doi:10.37614/2307-5252.2021.2.5.051
4. Timoshchik O. A., Batueva T. D., Belogurova E. A., Kasikov A. G. Adsorption of vanadium (V) on a morphous and modified silica. *Water*, 2024, Vol. 16, No 24, 3628. doi: 10.3390/w16243628
5. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica / Qiao-yu Song [et al.] // *Water Air Soil Pollut*, 2020, Vol. 231, 460. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.

6. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. Deep processing of dump slag from the copper-nickel industry. *Metals*, 2023, Vol. 13, No 7, 1265. doi: 10.3390/met13071265
7. Astrova E. V., Voronkov V. B., Nashchekin A. V., Parfen'eva A. V., Lozhkina D. A., Tomkovich M. V., Kukushkina Yu. A. Poluchenie poristogo kremniya putem spekaniya nanoporoshka. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2019, Vol. 53, Ser. 4, pp. 540–549. (In Russ.) doi: 10.21883/00000000000
8. *Sposob prigotovleniya betonnoj smesi*: patent 2806358 Rossijskaya. Federaciya. № 2022121385; yayavl. 05.08.2022; opubl. 31.10.2023, Bul. № 31. 10 s.
9. Tkach E. V., Temirkanov R. I., Tkach S. A. Kompleksnoe issledovanie modificirovannogo betona na osnove aktivirovannogo mikrokremnezema sovmestno s mikroarmiruyushchim voloknom dlya povysheniya ekpluatatsionnyh harakteristik. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo un-ta. Inzhiniring georesursov*, 2021, Vol. 332, No 5, pp. 215–226. (In Russ.)
10. Fan C., Zheng Y., Zhang S., Guo P., Ma J. Study on bonding properties and constitutive model of steel bar and nano-SiO₂ reinforced recycled aggregate concrete // *Construction and Building Materials*, 2024, Vol. 449, 138411. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138411>
11. Baigenzhenov O. S., Toishybek A. M., Khabiyev A. T., Aimbetova I. O., Dagubayeva A. T. Izvlechenie niobiya iz othodov titanovogo proizvodstva s pomoshch'yu kationoobmennyyh sorbentov. *Complex Use of Mineral Resources*. 2021. Vol. 3. doi: 10.31643/2021/6445.33
12. Rychkov V. N., Cevin A. P. Ionnye ravnovesiya v smeshannyh sul'fatno-floridnyh rastvorah i povedenie ionov redkih metallov pri sorbcii iz nih aminokarboksil'nymi amfolitami. *Sorbcionnye i hromatograficheskie process*, 2005, Vol. 5. Iss. 3. pp. 425–441.
13. *Sposob izvlecheniya niobiya iz ftorsoderzhashchego vodnogo rastvora*: patent 2421531 Rossijskaya Federaciya. № 2010103250/02; yayavl. 01.02.2010; opubl. 20.06.2011, Bul. №17. 7 s.

Информация об авторах

О. А. Тимошик — инженер-исследователь;
Е. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. М. Салахов — главный менеджер отдела экологического контроля, мониторинга и отчетности центра экологической безопасности;
Е. А. Курбатов — начальник управления экологической безопасности.

Information about the authors

O. A. Timoshchik — Research Engineer;
E. A. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
N. S. Areshina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher;
E. M. Salakhov — Chief Manager of the Environmental Control, Monitoring and Reporting Department of the Environmental Safety Center;
E. A. Kurbatov — Head of the Environmental Safety Department of JSC “Kola MMC”.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 621.3.032.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОРТОТАНТАЛАТОВ ОРТОНИОБАТОВ ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОВОЛНОВЫМ СПЕКАНИЕМ

Елена Владимировна Зеленина¹, Александра Валерьевна Чуркина², Ольга Борисовна Щербина³, Полина Михайловна Нечитайло⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1, 2, 4}Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия

^{3, 5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹elena.v.zelenina@gmail.com, orcid: 0000-0001-8933-2834

²aleksandrachurkina9@gmail.com orcid: 0009-0006-7099-8701

³olga_24@mail.ru, orcid: 0000-0001-9591-0274

⁴p_nechit@mail.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru, orcid: 0000-0001-9686-0563

Аннотация

В данном исследовании было проанализировано воздействие микроволнового излучения на фазовый состав и ИК-люминесценцию ортотанталатов и ортониобатов эрбия и иттербия. Результаты исследований люминофоров, полученных методом микроволнового спекания, были сопоставлены с результатами исследований образцов, полученных по традиционной керамической технологии с идентичным содержанием компонентов. Микроволновое спекание ИК-люминофоров позволяет получать материалы с улучшенными люминесцентными свойствами, затрачивая значительно меньше энергии на спекание, за счет снижения температуры и сокращения времени в сравнении с традиционной керамической технологией.

Ключевые слова:

ортотанталат эрбия, ортотанталат иттербия, ортониобат эрбия, ортониобат иттербия, ИК-люминесценция, микроволновый синтез, фазовый состав

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке в рамках НИР FMEZ-2025-0055.

Для цитирования:

Зеленина Е. В., Чуркина А. В., Щербина О. Б., Нечитайло П. М., Палатников М. Н. Структура и люминесценция керамических ортотанталатов, ортониобатов эрбия и иттербия, полученных с применением микроволновой обработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 168–173. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032.

Original article

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF CERAMIC ERBIUM AND YTTERBIUM ORTONIOBATE ORTOTRANSTATALATES OBTAINED BY MICROWAVE SINTERING

Elena V. Zelenina¹, Alexandra V. Churkina², Olga B. Shcherbina³, Polina M. Nechitailo⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4}Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

^{3, 5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹elena.v.zelenina@gmail.com, orcid: 0000-0001-8933-2834

²aleksandrachurkina9@gmail.com orcid: 0009-0006-7099-8701

³olga_24@mail.ru, orcid: 0000-0001-9591-0274

⁴p_nechit@mail.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru, orcid: 0000-0001-9686-0563

Abstract

In this study, the effect of microwave radiation on the phase composition and IR luminescence of orthotantalates and orthoniobates of erbium and ytterbium was analyzed. The results of studies of phosphors obtained by microwave sintering were compared with the results of studies of samples obtained by traditional ceramic technology with identical component content. Microwave sintering of IR phosphors allows to obtain materials with improved luminescent properties, spending significantly less energy on sintering, due to the reduction of temperature and time in comparison with traditional ceramic technology.

Keywords:

Erbium orthotantalate, Ytterbium orthotantalate, Erbium orthoniobate, Ytterbium orthoniobate, IR luminescence, microwave annealing, phase content

Funding:

this study was supported by State assigned research FMEZ-2025-0055.

For citation:

Zelenina E. V., Churkina A. V., Shcherbina O. B., Nechitailo P. M., Palatnikov M. N. Structure and Luminescence of Ceramic Orthotantalates, Orthoniobates of Erbium and Yttrium Obtained by Microwave Treatment // Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. Pp. 168–173. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032.

Введение

Люминофоры с общей формулой $REMO_4$, где $RE = Er, Yb$, и $M = Nb, Ta$, являются материалами, которые могут преобразовывать возбуждение ближнего инфракрасного диапазона в видимое излучение, т. е. являются люминофорами с повышающей конверсией (up-конверсионная люминесценция (UCL)) [1, 2]. Они находят применение в оптических устройствах таких, как датчики температуры, инфракрасные квантовые счетчики и компактные твердотельные лазеры, а также в системах безопасности и сигнализации [2, 3]. Кроме того, эти материалы используются в качестве рентгеноконтрастных веществ в медицинской диагностике.

Для получения таких люминофоров традиционно применяют твердофазный синтез и традиционные керамические технологии (ТКТ) с температурно-временным режимом, который подразумевает поддержание высоких температур (1300–1400 °С.) в течение 8–30 ч [3, 4]. Данная технология очень энергоемкая и трудозатратная, поэтому рационально искать другие способы синтеза соединений $REMO_4$ и спекания керамики, которые позволят с меньшими затратами получать качественный монофазный продукт с оптимальной кристаллической структурой.

В данном исследовании было проанализировано воздействие микроволнового излучения на фазовый состав и up-люминесценцию ортотанталатов-ортониобатов эрбия и иттербия. Результаты исследований люминофоров, полученных микроволновым спеканием, были сопоставлены с результатами исследований образцов, полученных по традиционной керамической технологии с идентичным содержанием компонентов.

Материалы и методы

Синтез прекурсоров (шихты) для микроволнового спекания осуществлялся жидкофазным способом, описанным в работе [5], но на заключительном этапе прекурсоры не прокаливали, а только сушили при температуре около 100 °С. Были рассмотрены пары образцов $ErTaO_4$, $ErNbO_4$, $YbTaO_4$, $YbNbO_4$, полученные по традиционной технологии и микроволновым спеканием.

Для микроволновой обработки (МО) образцов использовалась водоохлаждаемая микроволновая нагревательная установка с камерой волноводного типа, включающая магнетрон Samsung OM75P(31), (319КС625-940), 1000 Вт, 2,45 ГГц, Китай (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ 12,3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру (45×90×170 мм), а также датчики подводимой и отраженной микроволновой энергии. Более подробное описание и схема микроволновой установки приведены в работе [6].

Порошкообразные образцы помещались в кварцевый тигель высотой 25 мм и диаметром 10 мм, который герметично закрывался капсулой из волокнистого корунда (для предотвращения теплоотвода) и устанавливался в камеру СВЧ-установки. Контроль температуры осуществлялся стационарным пирометром Термоконт-ТН5С8 (микропроцессорное управление, безпараллаксный прицел с фокусируемой оптикой; устойчивость к ЭМ-полям), Россия. Для контроля температуры образцов в боковой стенке корундовой капсулы предусмотрено отверстие диаметром 1,5 мм для центровки образца в камере по фокусу пирометра.

Микроволновое спекание порошков прекурсоров осуществлялось на мощности 450 Вт при температуре 1 тыс. °С в течение 15 мин.

Исследование кристаллической структуры было проведено методом РФА с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8-Advance (Bruker, Германия). Рентгенограммы предварительно обработаны с использованием базового программного обеспечения DIFRAC.EVA V5.0. Количественный анализ состава фаз проводился методом Ритвельда в программе TOPAS.

Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2022). Структурные характеристики фаз уточнялись методом WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) полнопрофильного анализа рентгенограмм.

Спектры ИК-люминесценции получены на спектрофлуориметре AvaSpec-3648 (Avantes BV, Apeldoorn, the Netherlands). ИК-спектры возбуждались ИК-лазером (Laserland, Китай) на длине волны 980 нм.

Результаты исследований

На рис. 1 представлены рентгенограммы керамических образцов ортотанталата эрбия, полученных микроволновым спеканием и по ТКТ, а в табл. показаны результаты уточнения методом Ритвельда структурных характеристик основных фаз керамических образцов ErNbO_4 , ErTaO_4 , YbTaO_4 , YbNbO_4 , полученных разными способами.

Было установлено, что независимо от способа синтеза и получения керамики ErNbO_4 кристаллизовались в структуре фергусонита- β с моноклинной ячейкой ортониобата эрбия с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку ($Z = 4$), а образцы ErTaO_4 — в М-форме структуры фергусонита ортотанталата эрбия с двумя формульными единицами на ячейку ($Z = 2$), табл.

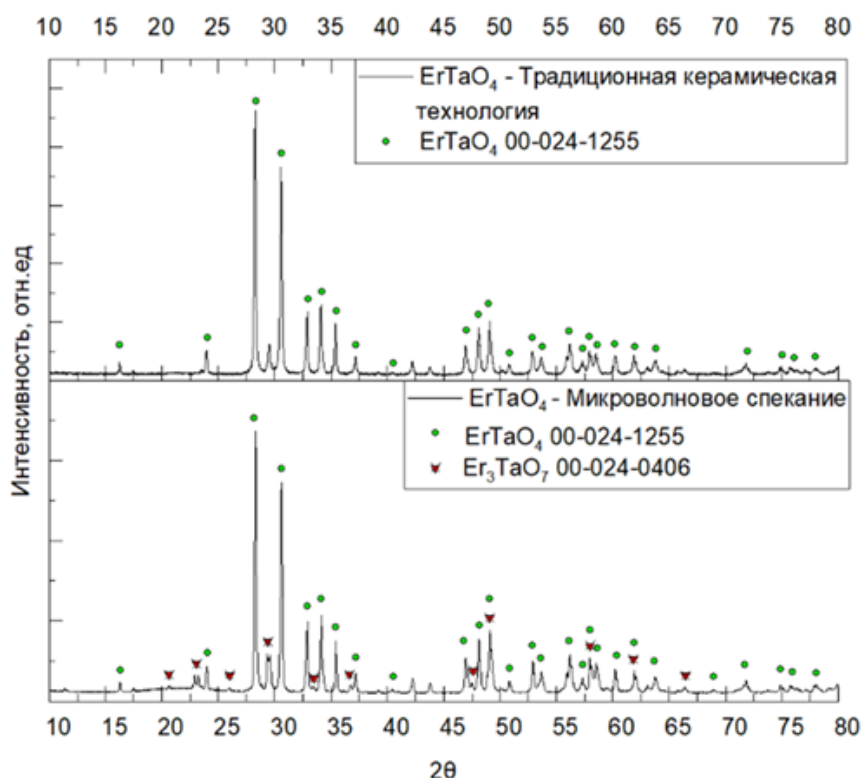


Рис. 1. Фазовый состав образцов ErTaO_4 , полученных по традиционной керамической технологии и микроволновым спеканием (1 тыс. °С, 15 мин)

Таблица

Уточненные значения периодов элементарных ячеек основных фаз керамических образцов, полученных по ТКТ и микроволновым спеканием

Образец	Фаза образца, карточка ICDD	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V	R_{wp} , %	R_p , %
ErNbO_4	01-074-6536 SPGR: I2/a (15), $Z = 4,00$	5,28201	10,92016	5,06593	94,480	291,313	9,13	6,82
СВЧ: ErNbO_4	04-005-5711 SPGR: C2/c (15), $Z = 4,00$	7,02298(9)	10,91662(1)	5,06472(7)	131,4331	291,118	4,61	3,00
ErTaO_4	00-024-1255 SPGR: P2/a (13), $Z = 2,00$	5,28515	5,44345	5,10082	96,347	145,812	10,42	7,73
СВЧ: ErTaO_4		5,2850(2)	5,4454(2)	5,0983(2)	06,3486(15)	145,822	7,16	4,44
YbNbO_4	01-072-4524 SPGR: I2/a (15), $Z = 4,00$	5,2352(5)	10,8431(13)	5,0482(6)	94,199(8)	285,801	17,41	12,52
СВЧ: YbNbO_4		5,24326(16)	10,8442(3)	5,04654(15)	94,4781(14)	286,066	8,83	5,81
YbTaO_4	00-024-1416 SPGR: P2/a, $Z = 2,00$	5,25300	5,42403	5,06897	96,200	145,812	10,42	7,73
СВЧ: YbTaO_4	01-070-9018 SPGR: P2/a, $Z = 2,00$	5,0661(9)	5,4251(9)	5,2621(9)	95,850(5)	143,871	11,02	6,98

Исследуемые YbNbO_4 закристаллизовались в структуре фергусонита- β с моноклинной ячейкой ортониобата иттербия ($Z = 4,00$), а YbTaO_4 — в моноклинной разновидности М-фергусонита с двумя формульными единицами на ячейку $Z = 2,00$. В образцах ортониобатов эрбия и иттербия дополнительных фаз не наблюдалось.

В структуре β -фергусонита атомы кристаллической матрицы (тантал или ниобий) находятся в искаженной октаэдрической координации с шестью связями $\text{Ta(Nb)}-\text{O}$, тогда как в М-фергусоните атомы тантала (ниобия) находятся в тетраэдрической координации.

Следует отметить, что образец СВЧ: ErTaO_4 содержит около 19 вес. % кубической фазы Er_3TaO_7 с пространственной группой SPGR: Fm-3m (225) (ICDD, карточка 00-024-0406), (рис. 1).

Одной из причин образования дополнительных фаз может быть также неравномерность разогрева, приводящая к формированию разных кристаллических структур в разных участках образца. В литературе [7] есть данные о том, что спекание с помощью микроволнового излучения часто бывает неоднородным. Из-за особенностей механизма разогрева, происходит образование внутренних источников теплового излучения (горячие точки/локальные перегревы), которое с помощью конвекции и/или теплопроводности передается участкам, где внутренних источников тепла не образовалось. Так как шихта для микроволнового спекания была синтезирована жидкофазным методом, обеспечивающим высокую степень гомогенности (смешение компонентов происходит на молекулярном уровне), образование локальных перегревов и температурных градиентов минимально, а значит, образование вторичных кристаллических фаз не связано с главным недостатком синтеза с использованием микроволнового излучения (неоднородность нагрева). Присутствие в образце дополнительной кристаллической структуры может быть связано с неполнотой протекания реакции вследствие высокой тугоплавкости тантала. Вероятнее всего, для ортотанталатов эрбия и иттербия был выбран неоптимальный температурно-временной режим, и стоит провести дополнительные исследования по определению оптимальных времени и температуры спекания.

Люминесцентные свойства полученных образцов исследовались путем сравнения интенсивности пиков спектров up- люминесценции. Антистоксовая люминесценция — это процесс, при котором образец поглощает фотоны с более низкой энергией (длинноволновое излучение) и испускает фотоны с более высокой энергией (коротковолновое излучение). Механизм такой люминесценции может быть разным [8]:

— пошаговое поглощение (Excited State Absorption ESA) — последовательное поглощение ионом эрбия (Er^{3+}) или иттербия (Yb^{3+}) двух и более низкоэнергетических фотонов, переход на более высокие возбужденные состояния, излучательный переход;

— перенос энергии (Energy Transfer Up-conversion, ETU) — энергия передается от одного возбужденного иона к другому, который после этого переходит в более высокое возбужденное состояние и релаксирует.

Спектры полученных образцов представляют из себя набор узких полос, которые соответствуют электронным переходам на 4f-оболочках редкоземельных ионов. Разные элементы имеют свои уникальные наборы энергетических уровней и способны испускать фотоны различных энергий, отображаемых на спектрах up- люминесценции.

Вклад в общую люминесценцию в этих люминофорах вносят как эмиссионные центры на основе групп TaO_4^{3-} и NbO_4^{3-} , так и эмиссионные центры на основе редкоземельных катионов RE^{3+} базовой кристаллической матрицы [9]. Как уже упоминалось ранее, все образцы преимущественно обладают кристаллической структурой фергусонита, которая является наиболее оптимальной для расщепления энергетических уровней за счет характерной для нее симметрии и силы кристаллического поля.

Несмотря на то, что образец ортотанталата эрбия, синтезированный с помощью микроволнового спекания, содержит некоторое количество второй фазы, он демонстрирует сравнимую интенсивность up- люминесценции с интенсивностью спектра образца ErTaO_4 , полученного по ТКТ (рис. 2а). Возможно, это связано с высокой степенью кристалличности СВЧ: ErTaO_4 . Необходимо заметить, что образцы YbNbO_4 , полученные микроволновым спеканием, обладают более интенсивной up- люминесценцией (рис. 2б). Этот эффект прослеживается для всех пар образцов с идентичным составом и разным способом получения.

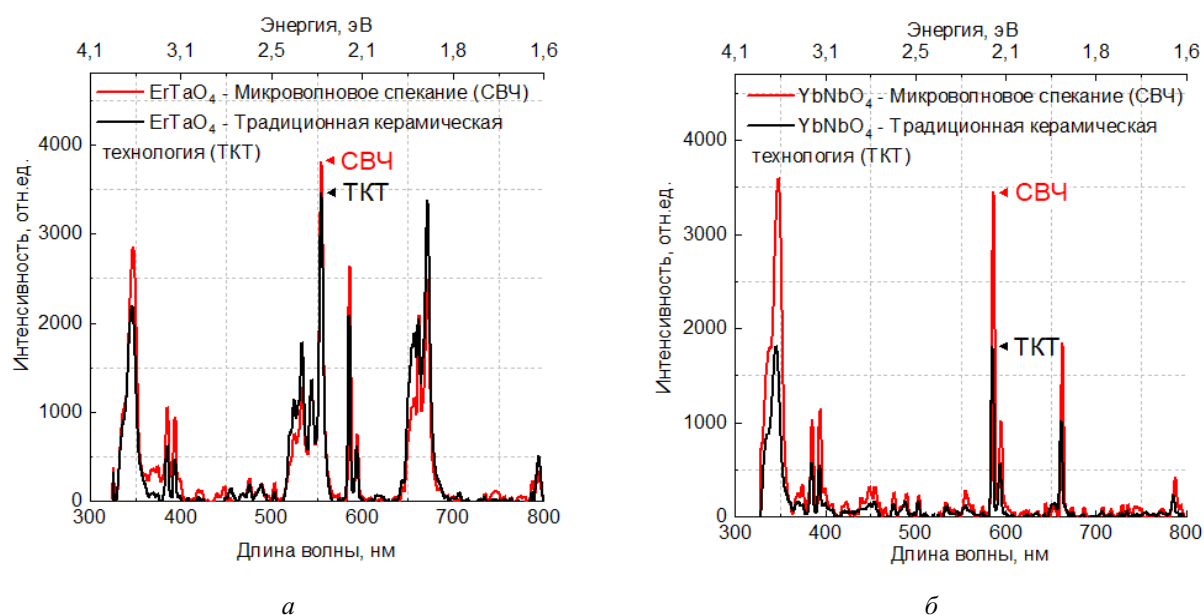


Рис. 2. Спектры ир-люминесценции образцов, полученных по ТКТ и микроволновым спеканием при возбуждении лазерным излучением ближнего ИК-диапазона: *а* — ErTaO_4 ; *б* — YbNbO_4

Выводы

Использование микроволнового спекания для получения ИК-люминофоров на основе ортообатов и орто tantalates эрбия и иттербия позволяет получить люминофоры с повышенной интенсивностью ир-люминесценции. Микроволновое спекание ИК-люминофоров позволяет получать материалы с улучшенными люминесцентными свойствами, затрачивая значительно меньше энергии на спекание, за счет снижения температуры и сокращения времени в сравнении с традиционной керамической технологией.

Список источников

1. Fan, Zhang. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. Nanostructure Science and Technology. 2015. Springer, Berlin, Heidelberg. Pp. 428/ doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.
2. Tian, Y. Y. et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. Chem. Eng. J. 2016. 297 26–34 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.149>.
3. Wang, X.; Li, X.; Zhong, H. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation. Sci Rep. 2018. 5736. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4>.
4. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al. Solid State Phenomena, Scientific.net, Switzerland, 2015, v. 230, pp. 172–177.
5. Palatnikov M., Shcherbina O., Smirnov M. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 86–101.
6. Syrov M., Keskinova M., Dolgin A. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 2086–2097.
7. Microwave processing of ceramic materials. /Sutton W. H. // Cer. Bull. 1989. 68, № 2 p. 376–386.
8. Озель, Ф. У. Материалы и устройства, использующие антистоксовы люминофоры с переносом энергии / Ф. У. Озель // ТИИЭР, 1973. Т. 61. С. 87.
9. Blasse G., Bril. A. Journal of Luminescence, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 1970, v. 3, pp. 109–131.

References

1. Fan, Zhang. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. Nanostructure Science and Technology. 2015. Springer, Berlin, Heidelberg. Pp 428/ doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.
2. Tian, Y. Y. et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. Chem. Eng. J. 2016. 297 26–34 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.149>.

3. Wang, X.; Li, X.; Zhong, H. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation. Sci Rep. 2018. 5736. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4>.
4. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al. Solid State Phenomena, Scientific.net, Switzerland, 2015, v. 230, pp. 172–177.
5. Palatnikov M., Shcherbina O., Smirnov M. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 86–101.
6. Sychoy M., Keskinova M., Dolgin A. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 2086–2097.
7. Microwave processing of ceramic materials. /Sutton W. H. // Cer. Bull. 1989. 68, № 2, p. 376–386.
8. Ozel, F.U. Materials and Devices Using Antistokes Lumophores with Energy Transfer / F. U. Ozel // TIHER, 1973. Vol. 61. P. 87.
9. Blasse G., Bril. A. Journal of Luminescence, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 1970, v. 3, pp. 109–131.

Информация об авторах

Е. В. Зеленина — кандидат технических наук, доцент кафедры;
А. В. Чуркина — студентка;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
П. М. Нечитайло — студентка;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

E. V. Zelenina — PhD in Engineering Science, Assistant professor;
A. V. Churkina — Graduate Student;
O. B. Shcherbina — PhD. in Engineering Science, Senior researcher;
P. M. Nechitailo — Graduate Student;
M. N. Palatnikov — Professor, Lab head.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 542.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТОВЫХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Софья Максимовна Шишаева¹, Анастасия Дмитриевна Николаева²

^{1,2}Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия

¹shishaeva.sofya@gmail.com

²nkvitova@list.ru

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование влияния введения природного и синтетического волластонита в количестве 0,1–0,5 % на усадку и прочность образцов керамической плитки после обработки при 1040 °С. Установлено, что 0,1 % природного волластонита ВП-2 обеспечивает двукратный рост прочности (до 24,5 МПа) при умеренной усадке (0,02 см), синтетический волластонит с содержанием аморфного SiO₂ также увеличивает плотность и прочность, а высококристаллический синтетический волластонит минимизирует геометрические деформации. Введение волластонита также улучшает качество и снижает брак до 0 %.

Ключевые слова:

волластонит, керамические материалы, прочность на сжатие, микроармирование

Для цитирования:

Шишаева С. М., Николаева А. Д. Исследование влияния волластонитовых добавок на прочностные свойства керамических материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 174–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033.

Original article

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF WOLLASTONITE ADDITIVES ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS

Sofya M. Shishaeva¹, Anastasia D. Nikolaeva²

^{1,2}Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)", Saint Petersburg, Russia

¹shishaeva.sofya@gmail.com

²nkvitova@list.ru

Abstract

An experimental study of the effect of the introduction of natural and synthetic wollastonite in the amount of 0.1–0.5 % on the shrinkage and strength of ceramic tile samples after treatment at 1040 °C. It was found that 0.1 % of natural VP-2 wollastonite provides a twofold increase in strength (up to 24.5 MPa) with moderate shrinkage (0.02 cm), synthetic wollastonite with an amorphous SiO₂ content also increases density and strength, and highly crystalline synthetic wollastonite minimizes geometric deformations. The introduction of wollastonite also improves quality and reduces waste to 0 %.

Keywords:

wollastonite, ceramic materials, compressive strength, micro-reinforcement

For citation:

Shishaeva S. M., Nikolaeva A. D. Investigation of the effect of wollastonite additives on the strength properties of ceramic materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 174–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.033.

Введение

В последнее время одним из востребованных легирующих материалов становится волластонит. Для многих веществ и материалов, например для керамической плитки, особый интерес представляют его физико-механические и термические свойства [1]. Волластонит получают как из природного горного сырья, так и синтетическим путем из солей или оксидов кальция и кремния.

В то же время одним из перспективных направлений переработки отходов содового производства может быть, на взгляд авторов исследований [2–4], получение новых продуктов, например, силикатов кальция, в том числе волластонита, используемых в различных областях промышленности: в производстве композитных материалов, пластмасс, шин, красок, керамики, а также в цветной металлургии, медицине и пищевой промышленности.

В строительной керамике формирование оптимальной структуры матрицы является главной характеристикой, обеспечивающей прочность, морозостойкость и теплоизоляционные свойства изделий. Волластонит — природный или синтетический метасиликат кальция CaSiO_3 с игольчато-волокнистой структурой — выступает эффективным микроармирующим компонентом, способным перераспределять пористость матрицы в сторону промежуточных (0,5–10 мкм) пор и снижать долю опасных (> 10 мкм) и резервных (> 200 мкм) пор на 40–43 %, что приводит к повышению прочности на сжатие в 1,5 раза, уменьшению водопоглощения и увеличению морозостойкости [5].

В технической (огнеупорной) керамике тонкодисперсный волластонит также проявляет себя как минерализующая добавка: при содержании до 3 % он не нарушает процессы спекания, обеспечивая прочность на сжатие 32,9–37,7 МПа и температурный коэффициент линейного расширения $(6,05\text{--}7,24) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для составов с мелом, трепелом, кальцийсодержащими отходами и природным волластонитом при обжиге 1050–1150 °С [6].

К тому же волластонит эффективно снижает расширение облицовочных и кладочных керамических изделий, т. к. при 1050 °С щелочные оксиды (R_2O) не вступают с ним в реакцию, а аморфные продукты распада глинистых минералов частично растворяются в жидкой фазе и кристаллизуются при охлаждении, формируя каркас, препятствующий расширению [7]. Практика также показывает, что введение волластонита в количестве 15–20 % в керамические массы позволяет использовать до 85 % техногенного сырья при сохранении высоких эксплуатационных характеристик, что обеспечивает экономическую эффективность [8].

Наряду с волластонитом, для формирования развитой пористой структуры исследуются органосодержащие добавки и многослойные углеродные нанотрубки: так, микродисперсии шунгита и многослойных нанотрубок демонстрируют способность создавать стабильные микропористые каркасы и повышать прочность и морозостойкость керамики [9]. Активные пластификаторы и органоминеральные наномодификаторы, включая суперпластификатор С-3, способствуют улучшению формовочных свойств и управляемому выгоранию органической составляющей, что дополнительно регулирует пористость и структуру матрицы [10].

Результаты исследований

Для изучения влияния волластонита на основные свойства керамической плитки готовился ряд образцов из фритты и 3 различных по характеристикам видов синтетического волластонита, один из которых был получен по традиционным технологиям (ВП-2) и 2 по низкотемпературному синтезу из отходов содового производства (В и В44).

Фритта с составом: SiO_2 — 50–70 %, Al_2O_3 — 10–30 %, Na_2O — 0–10 %, K_2O — 0–10 %, V_2O_5 — 5–12 %, высушивалась до постоянной массы, после чего измельчалась и просеивалась через сито с шириной ячейки 250 мм. Полученный порошок отбирался в количестве 10 г. Для изготовления образцов с волластонитом бралось 9,9 г шихты и 0,1 г волластонита и 9,5 г шихты и 0,5 г волластонита. После отбора порошок засыпался в пресс-форму и спрессовывался под давлением 80 кгс/см². Для каждого образца измерялись ширина (диаметр) и высота. Образцы прокаливались при температуре 1040 °С в течение 40 мин. После прокалики для каждого образца опять измерялись диаметр и высота. С помощью склерометра для каждого образца измерялась прочность.

Изучение образцов, полученных из одной фритты и модифицированных тремя типами волластонита, показало четкую зависимость как прочности, так и усадки плитки от количества (0,1 % и 0,5 %) и природы самой добавки. Контрольные образцы без волластонита имели минимальную линейную усадку ($\approx 0,01$ см по диаметру и высоте) и низкую прочность 12,9–13,9 МПа, что задает отправную точку для сравнения (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Размеры образца до и после температурной обработки

Название образца	Диаметр до прокатки, см	Высота до прокатки, см	Диаметр после прокатки, см	Высота после прокатки, см	Изменение диаметра после прокатки, см	Изменение высоты после прокатки, см
ОБ	4,00	0,42	4,01	0,41	0,01	0,01
ОБ	4,00	0,41	3,99	0,40	0,01	0,01
ОБ	4,00	0,42	4,00	0,41	0,01	0,01
ВП-2 0,1	4,03	0,39	4,01	0,38	0,02	0,01
ВП-2 0,1	4,03	0,40	4,01	0,38	0,02	0,02
ВП-2 0,5	4,03	0,40	4,01	0,39	0,02	0,01
ВП-2 0,5	4,03	0,41	4,01	0,40	0,02	0,01
В 0,1	4,03	0,40	3,99	0,38	0,04	0,02
В 0,1	4,03	0,41	4,02	0,39	0,01	0,02
В 0,5	4,03	0,36	4,01	0,36	0,02	0,00
В 0,5	4,03	0,39	4,00	0,38	0,03	0,01
В44 0,1	4,03	0,36	4,01	0,38	0,02	0,02
В44 0,1	4,03	0,39	4,02	0,38	0,01	0,01
В44 0,5	4,03	0,39	4,01	0,39	0,02	0,00
В44 0,5	4,03	0,41	4,03	0,41	0,00	0,00

Таблица 2

Прочность образцов после обработки

Название образца	Прочность, МПа
ОБ	12,9
ОБ	13,8
ОБ	13,9
ВП-2 0,1	23,3
ВП-2 0,1	24,5
ВП-2 0,5	20,4
ВП-2 0,5	23,8
В 0,1	19,0
В 0,1	15,9
В 0,5	20,4
В 0,5	18,8
В44 0,1	16,5
В44 0,1	17,1
В44 0,5	17,9
В44 0,5	15,3

При введении 0,1 % природного волластонита ВП-2 прочность возрастала почти вдвое (23,3–24,5 МПа), а усадка по диаметру и высоте увеличивалась до 0,02 см. Увеличение количества вносимой добавки до 0,5 % приводило к небольшому снижению прочности (20,4–23,8 МПа) при сохранении такой же усадки. Рост механической прочности связан с игольчато-волокнутой морфологией природного волластонита, который выполняет роль внутреннего армирующего каркаса и одновременно ускоряет жидкофазное спекание за счет легкоплавких оксидов, однако избыток волластонита частично нарушает оптимальный баланс стекло- и кристаллической фаз, что и объясняет небольшое падение прочности при 0,5 %.

Синтетический волластонит марки «В», содержащий аморфный оксид кремния, показывает снижение значения прочности: 0,1 % добавки подняло прочность до 15,9–19,0 МПа, а 0,5 % — до 18,8–20,4 МПа; при этом максимальная усадка по диаметру достигала 0,04 см. Аморфный SiO₂ при 1040 °С, образует более

вязкий расплав, который заполняет поры и плотнее стягивает структуру, что усиливает как спекание, так и усадку. Постепенное насыщение расплава кремнеземом объясняет, почему рост дозировки с 0,1 до 0,5 % дает лишь умеренное дополнительное увеличение прочности, но уменьшает разброс значений.

Синтетический кристаллический волластонит «В44» проявил наименьшую реакционную способность: при 0,1 % прочность составила 16,5–17,1 МПа, а при 0,5 % — 15,3–17,9 МПа; усадка же оставалась минимальной (0–0,02 см). Кристаллическая структура «В44» хуже растворяется в стеклофазе, поэтому жидкофазное спекание идет менее интенсивно; армирующий эффект сохраняется, но из-за меньшего объема сформированной стеклофазы прирост плотности и прочности ограничен, а геометрическая стабильность изделий выше.

Наибольший прирост прочности при небольшом увеличении усадки обеспечивает природный волластонит ВП-2; максимальную комбинацию «прочность – плотность» при заметной усадке дает синтетический волластонит «В», обогащенный аморфным SiO₂; а минимальная усадка при умеренном усилении прочности достигается с высококристаллическим синтетическим волластонитом «В44». Различия объясняются соотношением кристаллической и аморфной составляющих, влияющих на количество и вязкость жидкой фазы при 1040 °С, а также морфологией частиц, определяющей эффект микроармирования.

Было отмечено, что при введении волластонита улучшается белизна, происходит уменьшение внутренних напряжений, выравниваются коэффициенты линейного термического расширения массы. Игольчатая форма зерна волластонита действует как связующий наполнитель и увеличивает стойкость к растрескиванию, что приводит к снижению количества холодного треска. В образцах, изготовленных без применения волластонита, количество брака составило 25 %. В образцах с волластонитом количество брака составило 0 %.

Список источников

1. Готлиб Е. М., Соколова А. Г., Гимранова А. Р. Исследование влияния волластонита на свойства керамических изделий // Экономика строительства. 2023. № 9. С. 149.
2. Николаева А. Д., Чеботарева О. Рециклинг содержимого «белых морей» // Материалы XI Междунар. конф. «Неделя науки – 2021» (Санкт-Петербург, 7–9 апреля 2021 г.). СПб., 2021. С. 120.
3. Николаева А. Д., Логинов С. В. Получение волластонита из содержимого «белых морей» // Материалы XII Междунар. конф. «Неделя науки – 2022» (Санкт-Петербург, 20–22 апреля 2022 г.). СПб., 2022. С. 42.
4. Николаева А. Д. Разработка технического решения по утилизации содержимого дистиллерной жидкости содового производства // Материалы Всерос. конф. «Традиции и инновации» (Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2021 г.). СПб., 2021. С. 131.
5. Лукутцова Н. П., Васюнина С. В., Пыкин А. А. и др. Influence of organo-mineral additive based on wollastonite on properties and structure of construction ceramics // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 12. С. 38–44.
6. Попов Р. Ю., Дятлова Е. М., Самсонова А. С. и др. Influence of mineralizing additives on the structure and properties of ceramics based on synthetic wollastonite // Материалы XIV Междунар. науч.-техн. конф. «Приборостроение – 2021». Минск, 2021. С. 326–327.
7. Абдрахимов В. З. Волластонит в керамических материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 41–47.
8. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование волластонитосодержащих масс в производстве облицовочных плиток на основе отходов производств // Комплексное использование минерального сырья. 1988. № 3. С. 73–76.
9. Пыкин А. А., Лукутцова Н. П., Калугин А. А., Мелешкевич В. И. Влияние органо-минеральных наномодификаторов на основе шунгита на структуру и прочность керамического камня // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. № 1. С. 50–55.
10. Яковлев Г. И., Гинчицкая Ю. Н., Кизиниевич О. и др. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 10–13.

References

1. Gotlib E. M., Sokolova A. G., Gimranova A. R. Issledovanie vliyaniya wollastonita na svoystva keramicheskikh izdeliy [Influence of wollastonite on properties of ceramic products] // Ekonomika stroitel'stva. 2023, no. 9, p. 149. (In Russ.).
2. Nikolaeva A. D., Chebotareva O. Recycling of “white sea” brine contents // Proc. XI Int. Sci.-Tech. Conf. “Nedelya nauki – 2021” (St. Petersburg, 7–9 Apr. 2021). St. Petersburg, 2021, p. 120. (In Russ.).

3. Nikolaeva A. D., Loginov S. V. Production of wollastonite from “white sea” brine contents // Proc. XII Int. Sci.-Tech. Conf. “Nedelya nauki – 2022” (St. Petersburg, 20–22 Apr. 2022). St. Petersburg, 2022, p. 42. (In Russ.).
4. Nikolaeva A. D. Development of a technical solution for utilization of soda-plant distillery waste brine // Proc. All-Russ. Conf. “Traditsii i innovatsii” (St. Petersburg, 1–3 Dec. 2021). St. Petersburg, 2021, p. 131. (In Russ.).
5. Lukutsova N. P., Vasyunina S. V., Pykin A. A. et al. Influence of organo-mineral additive based on wollastonite on properties and structure of construction ceramics // Vestnik BSTU im. V. G. Shukhova. 2017, no. 12, pp. 38–44. (In Russ.).
6. Popov R. Yu., Dyatlova E. M., Samsonova A. S. et al. Influence of mineralizing additives on the structure and properties of ceramics based on synthetic wollastonite // Proc. XIV Int. Sci.-Tech. Conf. “Priborostroenie — 2021”. Minsk, 2021, pp. 326–327. (In Russ.).
7. Abdrakhimov V. Z. Wollastonite in ceramic materials // Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2006, no. 7, pp. 41–47. (In Russ.).
8. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Use of wollastonite-bearing masses in production of facing tiles from industrial wastes // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 1988, no. 3, pp. 73–76. (In Russ.).
9. Pykin A. A., Lukutsova N. P., Kalugin A. A., Meleshkevich V. I. Influence of organo-mineral nanomodifiers based on shungite on structure and strength of ceramic stone // Vestnik BSTU im. V. G. Shukhova. 2015, no. 1, pp. 50–55. (In Russ.).
10. Yakovlev G. I., Ginchitskaya Yu. N., Kizinieva O. et al. Construction ceramics modified with dispersions of multi-walled carbon nanotubes // Stroitel'nye materialy. 2017, no. 1–2, pp. 10–13. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Шишаева — студент;
А. Д. Николаева — аспирант.

Information about the authors

S. M. Shishaeva — student;
A. D. Nikolaeva — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

Научная статья
УДК 621.3.049.77:666.3:621.9.048.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.034

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МИКРОВОЛНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Екатерина Александровна Балабанова¹, Михаил Владимирович Тимошенко²,
Марсель Фалиевич Ахматнабиев³, Андрей Сергеевич Долгин⁴, Наталья Геральдовна Тюрнина⁵,
Зоя Геральдовна Тюрнина⁶, Андрей Вилевич Тумаркин⁷, Сергей Витальевич Балабанов⁸,
Максим Максимович Сычев⁹, Андрей Викторович Дроздовский¹⁰**

^{1–6, 8, 9}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова (филиал Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»), Санкт-Петербург, Россия
^{7, 10}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

¹balabanova.e.a@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

²timoshe-mikhail@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8919-2648>

³marsel.akhmatnabiev@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0006-5639-1129>

⁴dolgin.andrey@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9409-7453>

⁵turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

⁶turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁷avtumarkin@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9858-3846>

⁸sergeybalabanov@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-2249-350X>

⁹msychoy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9736-6452>

¹⁰avdrozdovskii@etu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2127-1291>

Аннотация

Синтезированы композиты на основе пластиков АБС и СБС с наполнителями TiO_2 и SrTiO_3 . Из них изготовлены филаменты для 3D-печати СВЧ-элементов. Изучены структура, механические и диэлектрические свойства. Наиболее перспективным признан состав АБС–40 % TiO_2 , обладающий $\epsilon \approx 8,1$, $\tan \delta \approx 0,02$ (3 ГГц) и высокую прочность ($\sigma_p = 29,8$ МПа, $\sigma_{\text{н}} = 44,1$ МПа). Впервые показана возможность получения печатного филамента с содержанием керамики свыше 20 %.

Ключевые слова:

полимер-керамические композиты, АБС, СБС, TiO_2 , SrTiO_3 , филаменты для 3D-печати, FDM-технология, диэлектрическая проницаемость, СВЧ-элементы

Финансирование:

результаты исследований, связанные с РФА-, СЭМ-микроскопией получены в рамках государственного задания на НИР №1024030700034-2-1.4.3 и №1024031700022-6-1.4.3.

Результаты исследований, связанные с изготовлением филамента наполненного керамикой, его 3D-печатью и изучение физико-механических свойств выполнены в рамках государственного задания №1024030700040-3-1.4.3.

Результаты исследований, связанные с экспериментальными исследованиями электрических свойств, выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы № FSEE-2025-0010.

Для цитирования:

Балабанова Е. А., Тимошенко М. В., Ахматнабиев М. Ф., Долгин А. С., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Тумаркин А. В., Балабанов С. В., Сычев М. М., Дроздовский А. В. Перспективные полимерные композиты с высоким содержанием керамических наполнителей для 3D-печати микроволновых элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 179–183. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.034.

Original article

PROMISING POLYMER COMPOSITES WITH HIGH CERAMIC FILLER CONTENT FOR 3D PRINTING OF MICROWAVE COMPONENTS

**Ekaterina A. Balabanova¹, Mikhail V. Timoshenko², Marsel F. Akhmatnabiev³, Andrey S. Dolgin⁴,
Natalia G. Tyurnina⁵, Zoya G. Tyurnina⁶, Andrey V. Tumarkin⁷, Sergey V. Balabanov⁸, Maksim M. Sychev⁹,
Andrey V. Drozdovsky¹⁰**

^{1–6, 8, 9}Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, 199034, Russia

^{7, 10}Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia

¹balabanova.e.a@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

²timoshe-mikhail@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8919-2648>

³marsel.akhmatnabiev@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0006-5639-1129>

⁴dolgin.andrey@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9409-7453>

⁵turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

⁶turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

⁷avtumarkin@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9858-3846>

⁸sergeybalabanov@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-2249-350X>

⁹msychov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9736-6452>

¹⁰avdrozdovskii@etu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2127-1291>

Abstract

Polymer composites based on ABS and SBS plastics filled with TiO_2 and SrTiO_3 were synthesized and processed into filaments for 3D printing of microwave components. The structural, mechanical, and dielectric properties of the composites were investigated. The most promising composition, ABS–40 wt % TiO_2 , exhibits a dielectric permittivity of $\epsilon \approx 8.1$, low dielectric loss ($\tan \delta \approx 0.02$ at 3 GHz), and high mechanical strength ($\sigma_t = 29.8$ MPa, $\sigma_f = 44.1$ MPa). For the first time, a printable filament with a ceramic filler content above 20 wt % has been successfully fabricated while maintaining sufficient processability.

Keywords:

polymer-ceramic composites, ABS, SBS, TiO_2 , SrTiO_3 , 3D printing filaments, FDM technology, dielectric permittivity, microwave components

Funding:

The research related to X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) was carried out within the framework of state-funded research projects No. 1024030700034-2-1.4.3 and No. 1024031700022-6-1.4.3.

The research on the fabrication of ceramic-filled filaments, their 3D printing, and investigation of physico-mechanical properties was performed under state-funded project No. 1024030700040-3-1.4.3.

The experimental study of the electrical properties was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project No. FSEE-2025-0010.

For citation:

Balabanova E. A., Timoshenko M. V., Akhmatnabiev M. F., Dolgin A. S., Tyrnina N. G., Tyrnina Z. G., Tumarkin A. V., Balabanov S. V., Sychev M. M., Drozdovsky A. V. Promising polymer composites with high ceramic filler content for 3D printing of microwave components // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 179–183. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.034

Введение

Развитие аддитивных технологий позволило применять метод FDM не только для прототипирования, но и для изготовления функциональных изделий [1–4]. Для СВЧ-применений необходимы материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими потерями, при этом традиционные керамики ограничены хрупкостью. Альтернативой выступают полимер-керамические композиты, сочетающие технологичность и регулируемые электрические свойства.

В исследовании разработаны композиты на основе пластиков АБС и СБС с наполнителями TiO_2 и SrTiO_3 (20–50 масс. %). Цель исследования — создание 3D-печатаемых материалов с управляемыми диэлектрическими и механическими характеристиками и установление зависимостей «состав — структура — свойства».

Результаты исследований

В качестве матриц использованы АБС и СБС. Наполнители — TiO_2 (20, 40, 50 масс. %) и SrTiO_3 (30 масс. %). Филаменты диаметром 1,75 мм получали методом компаундирования и экструдирования. Образцы печатали по технологии FDM с 100 % заполнением. Исследованы диэлектрические (3 ГГц) и механические свойства (сжатие, изгиб, растяжение).

Результаты измерения относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, а также механических испытаний (прочность на растяжение (σ_p) и изгиб ($\sigma_{\text{и}}$)) образцов, напечатанных на 3D-принтере, представлены в табл.

Для оценки перспективности разработанных материалов был проведен сравнительный анализ их механических и диэлектрических характеристик с известными в литературе аналогами на основе АБС с наполнителями BaTiO_3 и BaSrTiO_3 (табл.).

© Балабанова Е. А., Тимошенко М. В., Ахматнабиев М. Ф., Долгин А. С., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Тумаркин А. В., Балабанов С. В., Сычев М. М., Андрей Викторович Дроздовский А. В., 2025

Таблица

Сравнительные механические и диэлектрические характеристики композитов АБС/СБС с наполнителями TiO_2 и SrTiO_3 (данная работа) и аналогичных материалов из литературы

Полимер	Наполнитель	Наполнитель масс. %	σ_p , МПа	σ_n , МПа	ε	$\tan \delta$	Источник
АБС	TiO_2	20	27,1	44,1	5,4	0,011	Наши данные
		40	29,8	48,3	8,1	0,021	
		1	39,4	62	–	–	[5]
		5	43,6	72			
		10	43,0	72			
		0,5	37,0	53	–	–	[6]
		2,5	36,0	53			
		5	33,0	50			
		10	31,0	51			
АБС	SrTiO_3	30	20,0	38,4	6,7	0,015	Наши данные
СБС	TiO_2	50	19,3	37,8	8,23	0,026	Наши данные
АБС	BaTiO_3	50	–	–	4,95	0,016	[7]
		70	–	–	8,72	0,027	
АБС	BaTiO_3	10	23,5	73	4,1	–	[8]
		20	21,5	60	5,6		
		30	16,5	35,18	8,2		
		35	13,7	–	11,5		
АБС	BaSrTiO_3	50	–	–	6,05	0,007	[9]

Согласно таблице, для достижения $\varepsilon \approx 8$ в композитах АБС– BaTiO_3 требуется ≥ 70 wt % наполнителя, что сопровождается заметным снижением прочности.

В настоящей работе сопоставимая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon \approx 8,1$) достигнута уже при 40 wt % TiO_2 , при этом прочность на растяжение и изгиб составила 29,8 и 48,3 МПа соответственно.

Выводы

Синтезированы композиты на основе пластиков ABS и SBS с наполнителями TiO_2 и SrTiO_3 . Из них изготовлены филаменты для 3D-печати СВЧ-элементов. Изучены механические и диэлектрические свойства. Наиболее перспективным признан состав АБС–40 % TiO_2 , обладающий $\varepsilon \approx 8,1$, $\tan \delta \approx 0,02$ (3 ГГц) и высокую прочность ($\sigma_p = 29,8$ МПа, $\sigma_n = 44,1$ МПа). Впервые показана возможность получения печатного филамента с содержанием керамики свыше 20 %.

Таким образом, композиты АБС– TiO_2 являются перспективными кандидатами для изготовления диэлектрических линз, антенных отражателей и радиопрозрачных конструкций в Ка-диапазоне (26–40 ГГц), где оптимальными считаются $\varepsilon \approx 8$ –10 и $\tan \delta \leq 0,03$ [10]. Перспективным направлением дальнейших исследований является модификация поверхности TiO_2 и использование гибридных наполнителей ($\text{TiO}_2 + \text{BaTiO}_3$) для расширения диапазона рабочих свойств при сохранении технологичности.

Список источников

1. Balabanov S., Sychoy M., Koshevaya K., Makogon A., Gravit M. Study of isotropy of mechanical properties of the TPMS-based cellular structures // E3S Web of Conferences. 2022. Т. 363. С. 04053.
2. Timoshenko M. V., Balabanov S. V., Sychev M. M., Nikiforov D. I. Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling // Polymer Science, Series A. 2021. Т. 63. № 6. С. 652–656.
3. Tumarkin A. V., Sinelshchikova O. Y., Zigankova D. I., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Gagarin A. G., Karamov A. R. Ferroelectric Composites of BaTiO_3 and SrTiO_3 with the Low-Melting Additive B_2O_3 // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2024. Т. 88. № 5. С. 687–692.
4. Tumarkin A. V., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Sinelshchikova O. Y., Tsygankova D. I., Gagarin A. G., Balabanova E. A. Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene with SiO_2 and BaTiO_3 Inorganic Fillers // Glass Physics and Chemistry. 2023. Т. 49. № Suppl 1. С. S94–S101.

5. Skorski M. R., Esenther J. M., Ahmed Z., Miller A. E., Hartings M. R. The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites // *Science and Technology of advanced MaTerialS*. 2016. Т. 17. № 1. С. 89–97.
6. Vidakis N., Petousis M., Maniadi A., Koudoumas E., Liebscher M., Tzounis L. Mechanical properties of 3D-printed acrylonitrile-butadiene-styrene TiO₂ and ATO nanocomposites // *Polymers*. 2020. Т. 12. № 7. С. 1589.
7. Castles F., Isakov D., Lui A., Lei Q., Dancer C. E., Wang Y., Grant P. S. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃ // *Scientific reports*. 2016. Т. 6. № 1. С. 1–8.
8. Khatri B., Lappe K., Habedank M., Mueller T., Megnin C., Hanemann T. Fused deposition modeling of ABS-barium titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices // *Polymers*. 2018. Т. 10. № 6. С. 666.
9. Goulas A., McGhee J.R., Whittaker T., Ossai D., Mistry E., Whittow W., Engstrøm D. S. Synthesis and dielectric characterisation of a low loss BaSrTiO₃ // *Additive Manufacturing*. 2022. Т. 55. С. 102844.
10. Sebastian M., Ubi R., Jantunen H. *Microwave materials and applications*. John Wiley & Sons, 2017. 1152 p.

References

1. Balabanov S., Sychoy M., Koshevaya K., Makogon A., Gravit M. Study of isotropy of mechanical properties of the TPMS-based cellular structures. *E3S Web of Conferences* [E3S Web of Conferences], 2022, Vol. 363, Art. No. 04053.
2. Timoshenko M. V., Balabanov S. V., Sychev M. M., Nikiforov D. I. Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling. *Polymer Science, Series A* [Polymer Science, Series A], 2021, Vol. 63, No. 6, pp. 652–656. (In Russ.).
3. Tumarkin A. V., Sinelshchikova O. Y., Zigankova D. I., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Gagarin A. G., Karamov A. R. Ferroelectric Composites of BaTiO₃ and SrTiO₃ with the Low-Melting Additive B₂O₃. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics], 2024, Vol. 88, No. 5, pp. 687–692. (In Russ.).
4. Tumarkin A. V., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Sinelshchikova O. Y., Tsygankova D. I., Gagarin A. G., Balabanova E. A. Composite Materials Based on Polytetrafluoroethylene with SiO₂ and BaTiO₃ Inorganic Fillers. *Glass Physics and Chemistry* [Glass Physics and Chemistry], 2023, Vol. 49, No. Suppl. 1, pp. S94–S101. (In Russ.).
5. Skorski M. R., Esenther J. M., Ahmed Z., Miller A. E., Hartings M. R. The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites. *Science and Technology of advanced MaTerialS* [Science and Technology of advanced MaTerialS], 2016, Vol. 17, No. 1, pp. 89–97.
6. Vidakis N., Petousis M., Maniadi A., Koudoumas E., Liebscher M., Tzounis L. Mechanical properties of 3D-printed acrylonitrile-butadiene-styrene TiO₂ and ATO nanocomposites. *Polymers* [Polymers], 2020, Vol. 12, No. 7, Art. No. 1589.
7. Castles F., Isakov D., Lui A., Lei Q., Dancer C.E., Wang Y., Grant P.S. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃. *Scientific reports* [Scientific reports], 2016, Vol. 6, No. 1, Art. No. 26313.
8. Khatri B., Lappe K., Habedank M., Mueller T., Megnin C., Hanemann T. Fused deposition modeling of ABS-barium titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices. *Polymers* [Polymers], 2018, Vol. 10, No. 6, Art. No. 666.
9. Goulas A., McGhee J. R., Whittaker T., Ossai D., Mistry E., Whittow W., Engstrøm D. S. Synthesis and dielectric characterisation of a low loss BaSrTiO₃. *Additive Manufacturing* [Additive Manufacturing], 2022, Vol. 55, Art. No. 102844.
10. Sebastian M., Ubi R., Jantunen H. *Microwave materials and applications*. Chichester, John Wiley & Sons, 2017, 1152 p.

Информация об авторах

Е. А. Балабанова — младший научный сотрудник;
М. В. Тимошенко — младший научный сотрудник;
М. Ф. Ахматнабиев — аспирант, инженер-исследователь;
А. С. Долгин — младший научный сотрудник;
Н. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;
З. Г. Тюрнина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
А. В. Тумаркин — доктор химических наук, профессор;
С. В. Балабанов — младший научный сотрудник;
М. М. Сычев — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
А. В. Дроздовский — кандидат физико-математических наук, доцент.

© Балабанова Е. А., Тимошенко М. В., Ахматнабиев М. Ф., Долгин А. С., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г.,
Тумаркин А. В., Балабанов С. В., Сычев М. М., Андрей Викторович Дроздовский А. В., 2025

Information about the authors

E. A. Balabanova — Junior Researcher;

M. V. Timoshenko — Junior Researcher;

M. F. Akhmatnabiev — Graduate Student, Researcher, Research Engineer;

A. S. Dolgin — Junior Researcher;

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

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

A. V. Tumarkin — Doctor (Chemistry), Professor;

S. V. Balabanov — Junior Researcher;

M. M. Sychev — Doctor (Engineering), Leading Researcher;

A. V. Drozdovsky — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 08.10.2025; одобрена после рецензирования 15.10.2025; принята к публикации 27.10.2025.
The article was submitted 08.10.2025; approved after reviewing 15.10.2025; accepted for publication 27.10.2025.

Научная статья
УДК 544.654.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.035

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «КАРБИД ВОЛЬФРАМА — УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО»

Ева Яновна Короткова¹, Артемий Владимирович Дмитриев², Владимир Сергеевич Долматов³

^{1,2}Апатитский филиал Мурманского арктического государственного университета, кафедра физики, биологии и инженерных технологий, Апатиты, Россия

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

¹eva-korotova77@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-6999-1645>

²stalker.dog2016@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5310-5658>

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

Аннотация

Электрохимическим методом бестокового переноса в среде расплавленных солей NaCl-KCl-Na₂WO₄-W были получены покрытия карбидов вольфрама на поверхности углеродных волокон марки Карбопон-В-22 при различных условиях синтеза.

Ключевые слова:

бестоковый перенос, монокарбид вольфрама WC, карбиды тугоплавких металлов, углеродное волокно, расплавленные соли

Для цитирования:

Короткова Е. Я., Дмитриев А. В., Долматов В. С. Синтез композиционного материала «карбид вольфрама — углеродное волокно» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 184–187. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.035.

Original article

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIAL «TUNGSTEN CARBIDE — CARBON FIBER»

Eva Y. Korotkova¹, Artemiy V. Dmitriev², Vladimir S. Dolmatov³

^{1,2}Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Department of Physics, Biology and Engineering Technologies, Apatity, Russia

³Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹eva-korotova77@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-6999-1645>

²stalker.dog2016@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-5310-5658>

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

Abstract

Tungsten carbide coatings on the surface of Carbofon-B-22 carbon fibers were obtained by currentless transfer in a medium of molten NaCl-KCl-Na₂WO₄-W salts under various synthesis conditions.

Keywords:

currentless transfer, tungsten monocarbide WC, refractory metal carbide coatings, carbon fiber, molten salts

For citation:

Korotkova E. Y., Dmitriev A. V., Dolmatov V. S. Synthesis of composite material «tungsten carbide — carbon fiber» // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 184–187. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.035.

Введение

Значительная часть усилий в современном материаловедении направлена на разработку новых функциональных материалов, среди которых особое место занимают карбиды тугоплавких металлов из-за их уникальных физических и химических свойств, а также широкой области применения [1].

Ранее уже были синтезированы карбид ниобия NbC, карбид тантала TaC, полукарбид молибдена Mo₂C и карбиды хрома Cr₇C₃, Cr₃C₂ и Cr₂₃C₆ на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях [1–3]. По сравнению с традиционными методами химического и физического осаждения из газовой фазы, электрохимический синтез позволяет получать практически беспористые покрытия при значительно простом аппаратном оформлении процесса. Карбид вольфрама еще не синтезировали, и его синтез также представляет как теоретический, так и практический интерес. Помимо создания износостойких покрытий, монокарбид вольфрама может быть альтернативной каталитической системой для различных окислительных и восстановительных процессов, включая важные реакции с точки зрения «зеленой» химии. Например, он обладает близкими к платине Pt каталитическими свойствами при значительно меньшей стоимости [4–6].

Цель данной работы — получение композиционного материала «карбид вольфрама — углеродное волокно» электрохимическим методом бестокового переноса в среде расплавленных солей.

Эксперимент

Для синтеза карбида вольфрама использовался метод бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительную подложку из углеродного волокна через расплавленную эквимольную смесь солей хлоридов натрия и калия NaCl-KCl, содержащую вольфрамат натрия Na₂WO₄ (20 % мас. от массы NaCl-KCl), который контактировал с металлическим вольфрамом (10 % мас. от массы NaCl-KCl), расположенным на дне стеклоуглеродного тигля марки СУ-2000.

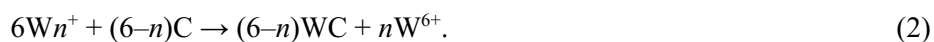
Тигель помещался в стальную реторту, которая закрывалась стальной крышкой с технологическими отверстиями для погружения в расплав образца. Для предотвращения обгорания резиновых пробок в технологических отверстиях крышки и вакуумной резины между ретортой и крышкой в верхней части реторты предусмотрена рубашка охлаждения. Герметично закрытая реторта вакуумировалась до остаточного давления менее 1,0 Па сначала при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагревании до 100, 200 и 400 °С. После некоторой выдержки в условиях вакуума реторта заполнялась аргоном, а соли плавилась до заданной температуры в пределах 800–900 °С. После выдержки электролита при температуре эксперимента через технологическое отверстие в реторте погружали углеродное волокно марки Карбопон-В-22 в расплав солей. Время электрохимического синтеза варьировалось от 0,5 до 8 ч.

Результаты исследований

Взаимодействие вольфрама с собственной солью приводит к образованию его промежуточного соединения с пониженной степенью окисления [7]:



Соединения вольфрама в промежуточной степени окисления диффундируют через расплав и диспропорционируют на поверхности углеродного волокна:



Диспропорционирование протекает с образованием монокарбида вольфрама и комплекса металла с высшей степенью окисления 6+, который вновь диффундирует к металлическому вольфраму на дне тигля. В результате реакции замыкаются в цикл, и суммарный процесс можно представить в виде реакции:



Результаты рентгенофазового анализа образцов углеродных волокон, выдержанных в расплаве солей при разных температуре и времени, показали присутствие только одной фазы карбида вольфрама гексагональной модификации WC. Рентгенограмма одного из образцов представлена на рис.

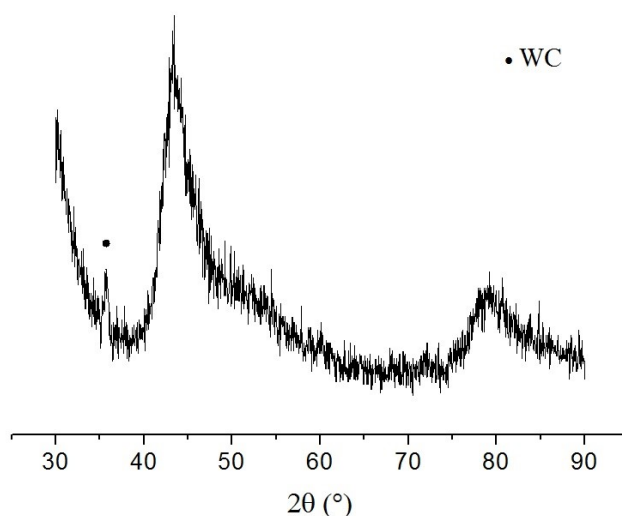


Рис. Диффрактограмма образца углеродного волокна марки Карбопон-В-22 после процесса бестокового переноса в солевом расплаве NaCl-KCl-Na₂WO₄-W при 800 °С в течение 4 ч

Выводы

Таким образом, методом бестокового переноса в среде расплавленных солей были получены композиционные материалы «карбид вольфрама – углеродное волокно». В различных условиях синтеза получался один и тот же продукт — монокристалл вольфрама, и с увеличением времени выдержки в расплаве его количество возрастает.

Список источников

1. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168, (12). P. 122501.
2. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1281. P. 012054. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012054>.
3. Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in a NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt // *Proceedings of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences*. 2023. Vol. 14, (5). P. 29–32.
4. Yanhong Y., Wen M., Tong C., Zhang C., Chen C., Liu S., Li Y., Wu C., Dionysiou D. D. In-situ deposition of graphite carbon film on tungsten carbide for enhanced hydrogen evolution efficiency and stability // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 388. P. 138566. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138566>.
5. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes // Tundo P., Esposito V. (eds). *Green Chemical Reactions*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Dordrecht: Springer, 2008. P. 191–212.
6. Benson J. E., Boudart M. Chemisorption and Reactions of Hydrogen // *Journal of Catalysis*. 1965. Vol. 4, (6). P. 704–710.
7. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуров Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

References

1. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 12, p. 122501.
2. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1281, p. 012054.
3. Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in a NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt. *Proc. Kola Sci. Cent. Russ. Acad. Sci.*, 2023, vol. 14, no. 5, pp. 29–32.

4. Yanhong Y., Wen M., Tong C., Zhang C., Chen C., Liu S., Li Y., Wu C., Dionysiou D. D. In-situ deposition of graphite carbon film on tungsten carbide for enhanced hydrogen evolution efficiency and stability. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 388, p. 138566.
5. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes. In: Tundo P., Esposito V. (eds). *Green Chemical Reactions*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Dordrecht: Springer, 2008, pp. 191–212.
6. Benson J. E., Boudart M. Chemisorption and Reactions of Hydrogen. *J. Catal.*, 1965, vol. 4, no. 6, pp. 704–710.
7. Пыушченко Н. Г., Анфиненов А. И., Шуров Н. И. *Vzaimodejstvie metallov v ionnyh rasplavah* [Interaction of Metals in Ionic Melts]. Moscow: Nauka, 1991. 176 p.

Информация об авторах

Е. Я. Короткова — студент;

А. В. Дмитриев — студент;

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

Information about the authors

E. Y. Korotkova — Graduate Student;

A. V. Dmitriev — Graduate Student;

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

Статья поступила в редакцию 08.10.2025; одобрена после рецензирования 15.10.2025; принята к публикации 27.10.2025.
The article was submitted 08.10.2025; approved after reviewing 15.10.2025; accepted for publication 27.10.2025.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ АЛКИЛИРОВАННЫМИ ФОСФОРИЛКЕТОНАМИ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Игорь Петрович Лобач¹, Анна Станиславовна Вязовова²

^{1, 2}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*i.loba4@yandex.ru*

²*ann.viazovova@gmail.com*

Аннотация

В настоящей работе исследовали экстракцию актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами в азотнокислых средах. Показана высокая селективность при экстракционном разделении U, Th и РЗЭ с высоким фактором разделения для U, Th и суммы РЗЭ. Изучено влияние алкилированной цепочки при атоме фосфора. Получены изотермы экстракции урана и тория из модельного раствора алкилированными фосфорилкетонами.

Ключевые слова:

экстракция, лантаноиды, актиноиды, эвдиалит

Для цитирования:

Лобач И. П. Вязовова А. С. Экстракция актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами в азотнокислых средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 188–193. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036.

Original article

EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES WITH ALKYLATED PHOSPHORYL KETONES IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Igor P. Lobach¹, Anna S. Viazovova²

^{1, 2}*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*i.loba4@yandex.ru*

²*ann.viazovova@gmail.com*

Abstract

This paper studied the extraction ability of alkylated phosphorylketones towards actinides and lanthanides from model solutions. High selectivity was demonstrated in the solvent extraction separation of U(VI), Th(IV), and REE, with high separation factors for U(VI), Th(IV), and the total REE. The influence of the alkyl chain at the phosphorus atom was investigated. Extraction isotherms for uranium and thorium from a model solution using alkylated phosphorylketones were obtained.

Keywords:

extraction, lanthanides, actinides, eudialyte.

For citation:

Lobach P. I. Viazovova A. S. Extraction of actinides and lanthanides with alkylated phosphoryl ketones in nitric acid solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 188–193. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.036.

Введение

При переработке лантаноид-содержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения образуются низкоактивные РАО, обусловленные присутствием в основном урана и тория от 0,5 до 50 мг/л [1, 2].

Требованиями природоохранного законодательства РФ предусматривается передача этих РАО на хранение с последующим захоронением, что существенно снижает экономическую эффективность производства концентратов и другой продукции на основе РМ и РЗМ [3].

Вследствие этого представляется целесообразным предварительная обработка этих растворов, позволяющая селективно выделять эманулирующие уран и торий в отдельную фракцию, а полученный концентрат РЗМ 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 урана и тория, получают растворы со значительно низким содержанием U и Th — до 0,1 мкг/л [4, 5].

Для практического решения проблемы селективного выделения радионуклидов необходимо использование специализированных экстрагентов, позволяющих осуществить поставленную задачу. В качестве селективных экстрагентов могут быть использованы алкилированные фосфорилкетоны, представители данного класса соединений показывали высокую селективность при комплексообразовании с лантаноидами и фактором разделения до 1000 [6].

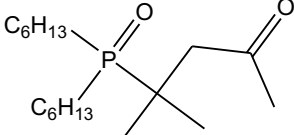
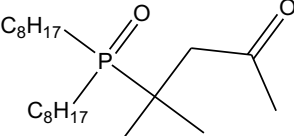
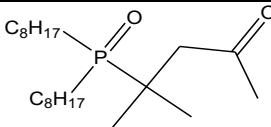
В настоящей работе исследовали экстракционную способность алкилированными фосфорилкетонами для разработки способа выделения радиоактивных элементов при получении редкоземельных элементов из лантаноид-содержащего сырья.

Материалы и методы

В качестве изучаемых экстрагентов были взяты алкилированные фосфорилкетоны: 4-(дигексилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он; 4-(диоктилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он; 4-(дидецилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он, (далее обозначаются С6, С8, С10 соответственно), названия и структурная формула приведены в табл. 1. Данные экстрагенты синтезированы согласно методике [7].

Таблица 1

Названия и структурные формулы исследуемых экстрагентов

Химическая формула	Обозначение	Структурная формула
4-(дигексилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С6	
4-(диоктилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С8	
4-(дидецилфосфорил)-4-диметилбутан-2-он	С10	

Для оценки экстракционной способности были приготовлены модельные растворы актиноидов и лантаноидов при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л объемно-весовым методом. Аналитический контроль концентрации металлов в модельных растворах, а также контроль распределения ионов металлов в фазах при экстракции осуществляли методом МС ИСП на приборе Agilent7500ce (Agilent Technologies США) с погрешностью определения 5 %. Распределение концентрации ионов металлов модельных растворов иллюстрированы на рис. 1.

Для изучения экстракционной способности алкилированных фосфорилкетонов проводилась экстракция в мерных стеклянных пробирках с притертыми пробками в отношении объемов фаз 1:1 при температуре 20 ± 1 °С при варьировании азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л, концентрация лиганда составила 0,1М. В качестве органического растворителя экстрагентов был взят хлороформ, хч. Перемешивание фаз производили на ротаторе в течение 20 мин. Установлено, что данное время является достаточным для достижения равновесия, поскольку его увеличение не приводило к изменению коэффициентов распределения.

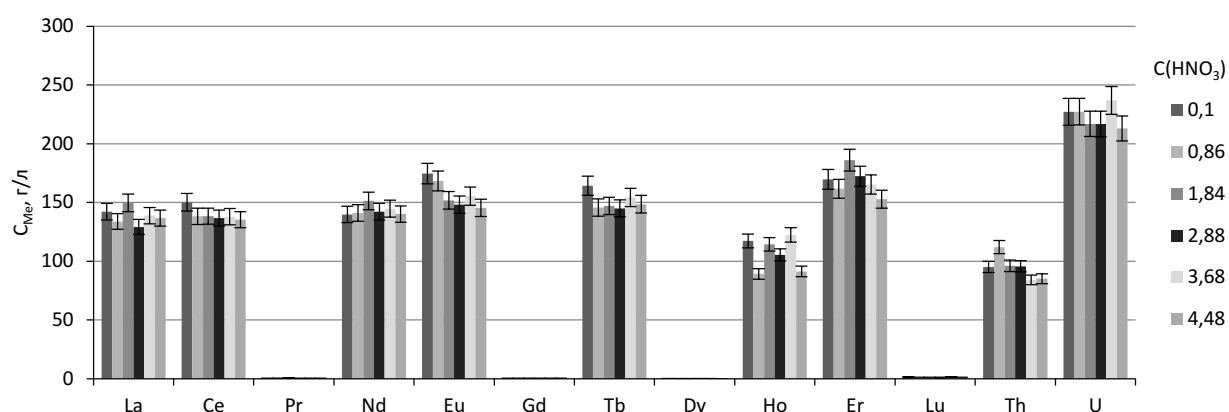


Рис. 1. Содержание актиноидов и лантаноидов в исходных модельных растворах при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л

Кроме того, для определения максимально достижимой концентрации урана и тория в органической фазе была проведена экстракция из раствора с концентрацией азотной кислоты 4,48 М при концентрации экстрагента 0,1 М с варьированием объема фаз с целью получения изотермы экстракции. Схема эксперимента представлена на рис 2.

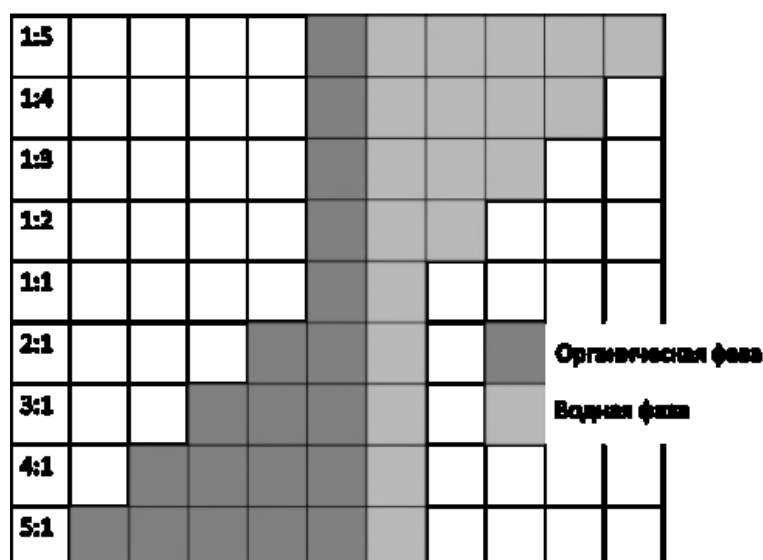


Рис. 2. Схема получения изотермы экстракции методом изменения объемов фаз

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов распределения (D) для урана, тория и РЗЭ при экстракции из модельных растворов с использованием лигандов С6–С10 в хлороформе при соотношении фаз О:В = 1:1 и варьировании концентрации азотной кислоты в пределах 0,1–4,48 М. Как видно из представленных графиков, во всех случаях выполняется условие $D(\text{РЗЭ}) < 1$ и $D(\text{U, Th}) > 1$ независимо от природы лиганда. При этом наблюдается устойчивая тенденция роста коэффициентов распределения с увеличением длины алкильной цепи при атоме фосфора. Таким образом, экстракционная способность возрастает в ряду $\text{C6} < \text{C8} < \text{C10}$.

На основании полученных значений были рассчитаны факторы разделения (S_f) урана и тория относительно суммы РЗЭ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения факторов селективности $Sf(U, Th/PЗЭ)$, рассчитанных на основе значений полученных коэффициентов распределения

	C6	C8	C10
$Sf(U/\Sigma PЗМ)$	2000	2500	4500
$Sf(Th/\Sigma PЗМ)$	150	850	5000

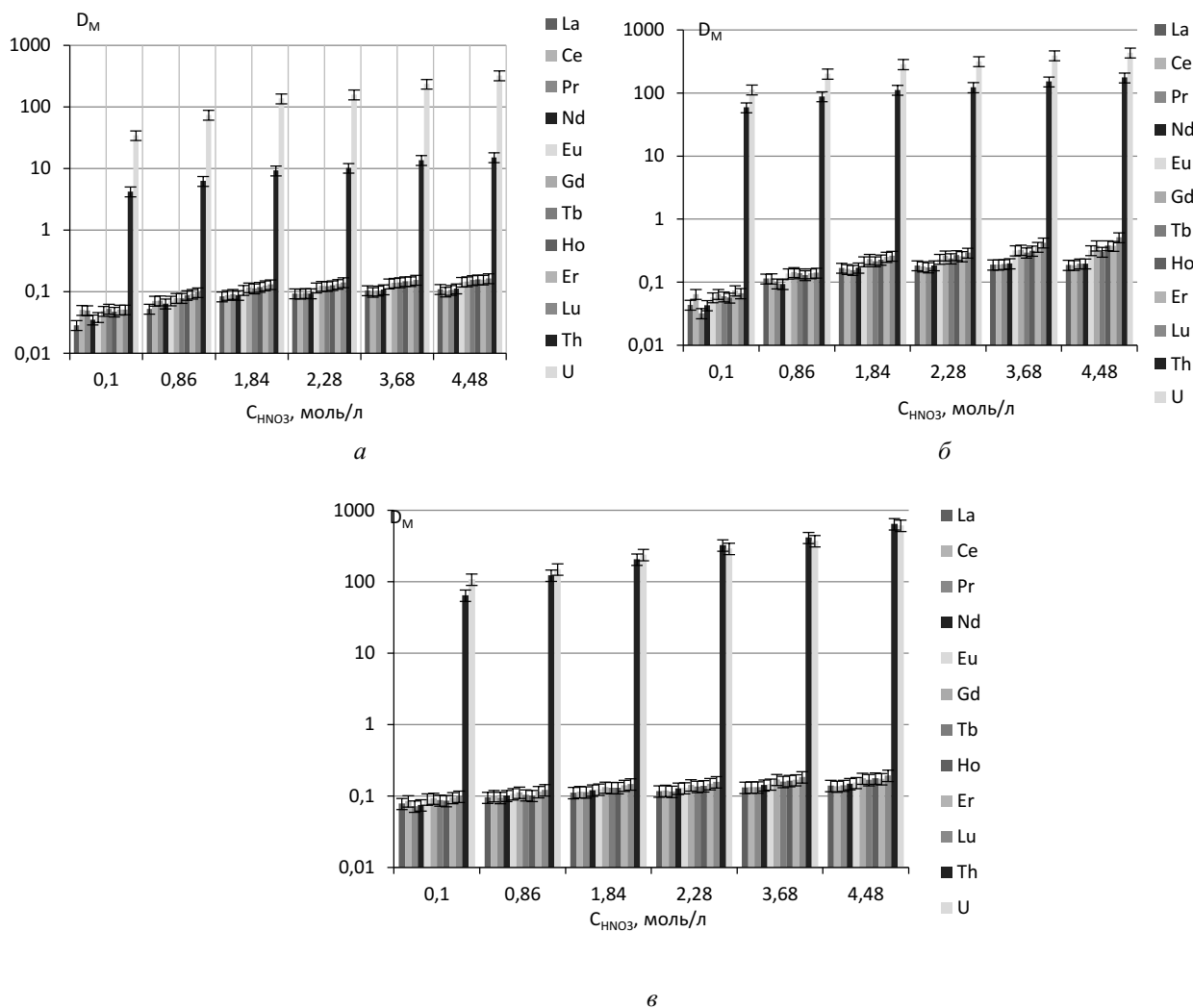


Рис. 3. Коэффициенты распределения металлов при экстракции из модельных групповых растворов 0,1 М лиганда: а — C6; б — C8; в — C10 — в $CHCl_3$ при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 и O:B = 1:1

Как видно из представленных графиков, во всех случаях выполняется условие $D(PЗЭ) < 1$ и $D(U, Th) > 1$ независимо от природы лиганда. При этом наблюдается устойчивая тенденция роста коэффициентов распределения с увеличением длины алкильной цепи при атоме фосфора. Таким образом, экстракционная способность возрастает в ряду $C6 < C8 < C10$.

На основании полученных значений были рассчитаны факторы разделения (Sf) урана и тория относительно суммы РЗЭ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения факторов селективности $Sf(U, Th/PЗЭ)$, рассчитанных на основе значений полученных коэффициентов распределения

	C6	C8	C10
$Sf(U/\Sigma PЗМ)$	2000	2500	4500
$Sf(Th/\Sigma PЗМ)$	150	850	5000

Полученные данные показывают, что наилучшие результаты по отделению урана и тория от РЗЭ достигаются при использовании лиганда с более длинной алкильной цепочкой (C10). Следует отметить, что с увеличением длины цепочки фактор разделения тория возрастает существенно более выражено по сравнению с ураном, что указывает на повышенную селективность C10 по отношению к торию.

Также была построена изотерма экстракции, полученная методом изменения отношения объемов фаз при постоянной концентрации кислоты 4,48 М и экстрагентов, концентрацией 0,1 М. Графики представлены на рис. 4.

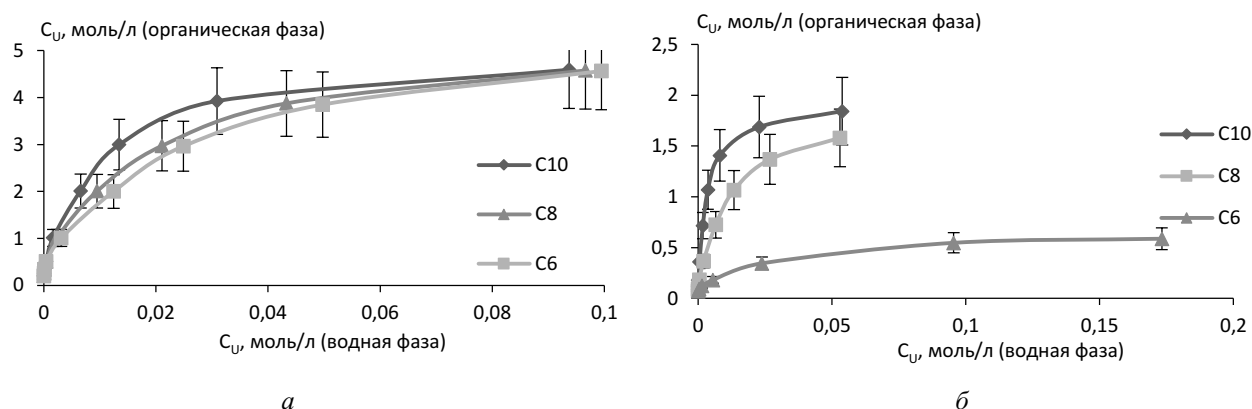


Рис. 4. Изотермы экстракции: а — U(VI) и б — Th(IV) из модельного раствора (4,48 моль/л HNO_3) растворами 0,1 моль/л C6, C8 и C10 в хлороформе при 20 °С

Использование алкилированных фосфорилкетонов в качестве экстрагента позволяет сконцентрировать U(VI) и Th(IV) до 4,5 и 2 ммоль/л соответственно. Учитывая исходное содержание U(VI) и Th(IV) в растворе 1,01 и 0,37 ммоль/л, в результате нескольких экстракционных контактов достигается концентрирование более чем в 5 раз.

Вывод

В работе была исследована экстракция актиноидов и лантаноидов алкилированными фосфорилкетонами из модельных растворов при варьировании концентрации азотной кислоты от 0,1 до 4,48 моль/л. В условиях эксперимента, независимо от выбора лиганда C6–C10, выполнялось условие $D(Ln) < 1$, $D(U, Th) > 1$, что позволяет разделять уран и торий. Было установлено, что фактор разделения (Sf) U(VI), Th (IV) возрастает с ростом алкилированной цепочки у атома водорода. Наиболее высокий фактор разделения $Sf(U/\Sigma PЗЭ) > 4500$ и $Sf(Th/\Sigma PЗЭ)$ в нашем случае наблюдался при использовании C10. Рост длины алкильной цепи экстрагента оказывает более значительное влияние на селективность по торю, чем по урану. Данный факт указывает на формирование более устойчивых координационных комплексов между крупными лигандами (на примере C10) и катионами Th(IV). Была построена изотерма экстракции методом варьирования объемов фаз при постоянной концентрации азотной кислоты и лиганда, в результате чего возможно концентрирование урана и тория в органической фазе более чем в 5 раз за несколько экстракционных контактов.

Список источников

1. Kogarko L. N. Features of eudialyte ore formation in high-alkaline magmas of the Lovozero deposit (Kola peninsula) // *Doklady Earth Sciences*. 2021. Т. 496. № 2. С. 112–114. doi: 10.1134/S1028334X21020082.
2. 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. V. 75. № 1. P. 87–115. doi:10.1180/minmag.2011.075.1.87.
3. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 13 сентября 2021 г. № 299.
4. 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. V. 12. № 11. P. 1469. doi:10.3390/min12111469.
5. 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. V. 64. № 6. P. 713–720. doi:10.1134/S1066362222060078.
6. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Лизунов А. В., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Григорьев М. С., Семёнов А. А., Брель В. К., Нифантьев Э. Е. Фосфорилсодержащий кетон 5- (дифенилфосфорил)гексан-3-он новый эффективный экстрагент для извлечения и разделения лантанидов при переработке эвдиалита // Доклады Академии наук. 2015. Т. 460. № 6. С. 673–676. doi:10.1134/S001250081502007X.
7. Татаринов Д. А., Миронов В. Ф., Синюкова М. М., Додонов В. А. Синтез и строение 1,3-диадмант-1-ил-1,3-дифенилдисилоксана-1,3-диола // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 7. С. 1211–1213.

References

1. Kogarko L. N. Features of eudialyte ore formation in high-alkaline magmas of the Lovozero deposit (Kola peninsula). *Doklady Earth Sciences* [Doklady Earth Sciences], 2021, Vol. 496, No. 2, pp. 112–114. doi: 10.1134/S1028334X21020082. (In Russ.)
2. 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, No. 1, pp. 87–115. doi:10.1180/minmag.2011.075.1.87.
3. Prikaz Federal'noj sluzhby po jekologicheskomu, tehnologicheskomu i atomnomu nadzoru ot 13 sentyabrya 2021 g. No. 299 [Order of the Federal Service for Environmental, Technological, and Nuclear Supervision No. 299 dated September 13, 2021]. (In Russ., unpublished).
4. 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, No. 11, p. 1469. doi:10.3390/min12111469.
5. 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* [Radiokhimiya], 2022, Vol. 64, No. 6, pp. 713–720. doi:10.1134/S1066362222060078. (In Russ.).
6. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Lizunov A. V., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Grigoriev M. S., Semenov A. A., Brel V. K., Nifant'ev E. E. Fosforilsoderzhashchii keton 5-(difenilfosforil)geksan-3-on novyi effektivnyi ekstragent dlya izvlecheniya i razdeleniya lantanidov pri pererabotke evdialita [Phosphoryl-Containing Ketone 5-(Diphenylphosphoryl)Hexan-3-One as a New Efficient Extractant for the Recovery and Separation of Lanthanides in the Processing of Eudialyte]. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Chemistry], 2015, Vol. 460, No. 6, pp. 673–676. doi:10.1134/S001250081502007X (In Russ.).
7. Tatarinov D. A., Mironov V. F., Sinyukova M. M., Dodonov V. A. Sintez i stroenie 1,3-diadaman-1-il-1,3-difenildisiloksana-1,3-diola [Synthesis and structure of 1,3-diadamant-1-yl-1,3-diphenyldisiloxane-1,3-diol]. *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General Chemistry], 2010, Vol. 80, No. 7, pp. 1211–1213. (In Russ.)

Информация об авторах

И. П. Лобач — студент;
А. С. Вязовова — студент.

Information about the authors

I. P. Lobach — Student;
A. S. Viazovova — Student.

Статья поступила в редакцию 05.10.2025; одобрена после рецензирования 14.10.2025; принята к публикации 27.10.2025.
The article was submitted 05.10.2025; approved after reviewing 14.10.2025; accepted for publication 27.10.2025.

Научная статья
УДК 622.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.037

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА

Андрей Александрович Горячев¹, Валерия Николаевна Дубровина², Юлия Валерьевна Невзорова³, Дмитрий Викторович Макаров⁴, Алена Аркадьевна Компанченко⁵

¹Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Центра наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

^{1–4}Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁵Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹a.goryachev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9854-0659>

²samarina_lera@list.ru, <http://orcid.org/0009-0003-8107-203X>

³y.nevzorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0000-4756-6026>

⁴d.makarov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0097-6583>

⁵a.kompanchenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1240-7898>

Аннотация

Рассмотрена возможность переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с извлечением цветных металлов и получением кристаллогидратов сульфата железа. Для извлечения цветных металлов предложен метод кучного биовыщелачивания предварительно гранулированных хвостов. В качестве связующих компонентов при грануляции были выбраны 30 %-й раствор серной кислоты, бактериальный раствор *Acidithiobacillus ferrooxidans* и поливинилацетатный клей (ПВА). Результаты показали обратную зависимость между прочностью гранул и уровнем извлечения металлов. Максимальные концентрации металлов на стадии кучного биовыщелачивания отмечены для гранул, приготовленных с использованием серной кислоты. Для получения кристаллогидратов сульфата железа проводили сернокислотное выщелачивание хвостов обогащения (неизмельченных и измельченных до класса –71 мкм) в статическом режиме при температуре ~ 22 °С. Выбранный режим позволил получить кристаллогидраты сульфата двухвалентного железа — роценит и мелантерит.

Ключевые слова:

хвосты обогащения, медно-никелевое сырье, биовыщелачивание, цветные металлы, сульфат железа

Благодарности:

работа выполнена в рамках тем НИР № № FMEZ-2025-0044 и FMEZ-2025-0046 и при поддержке гранта в форме субсидий из областного бюджета некоммерческим организациям, не являющимися казенными учреждениями, на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2025 году (Соглашение № 35 от 31.01.2025. Название проекта — «Обоснование применения адаптированной под климатические условия Арктической зоны РФ технологии переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд»).

Финансирование:

государственное задание по темам НИР № № FMEZ-2025-0044 и FMEZ-2025-0046.

Для цитирования:

Горячев А. А., Дубровина В. Н., Невзорова Ю. В., Макаров Д. В., Компанченко А. А. Комплексная переработка лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с извлечением цветных металлов и получением сульфата железа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 194–198. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.037.

Original article

COMPREHENSIVE PROCESSING OF COPPER-NICKEL ORE BENEFICIATION TAILINGS WITH THE EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS AND PRODUCTION OF FERROUS SULFATE

Andrey A. Goryachev¹, Valeria N. Dubrovina², Yulia V. Nevzorova³, Dmitry V. Makarov⁴, Alena A. Kompanchenko⁵

¹Laboratory of Nature-Based Technologies & Technosphere Safety in the Arctic of Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{1–4}Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences

⁵Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences

¹a.goryachev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9854-0659>

²samarina_lera@list.ru, <http://orcid.org/0009-0003-8107-203X>

³y.nevzorova@ksc.ru, <http://orcid.org/0009-0000-4756-6026>

⁴d.makarov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0097-6583>

⁵a.kompanchenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1240-7898>

Abstract

This study investigates the feasibility of processing aged copper-nickel beneficiation tailings to recover non-ferrous metals and produce iron sulfate crystal hydrates. A method of heap bioleaching of pre-granulated tailings was proposed for the recovery of non-ferrous metals. The binding agents used for granulation were a 30% sulfuric acid solution, a bacterial solution of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, and polyvinyl acetate (PVA) glue. The results showed an inverse relationship between pellet strength and metal recovery efficiency. The highest metal concentrations during the heap bioleaching stage were observed in pellets prepared using sulfuric acid. To obtain iron sulfate crystal hydrates, sulfuric acid leaching of the tailings (both as-received and ground to $-71\ \mu\text{m}$) was conducted under static conditions at a temperature of $\sim 22\ ^\circ\text{C}$. This selected regime yielded crystal hydrates of ferrous sulfate — rozenite and melanterite.

Keywords:

tailings, copper-nickel raw materials, bioleaching, non-ferrous metals, ferrous sulfate

Acknowledgments:

the work was carried out as part of the research themes No. FMEZ-2025-0044 and FMEZ-2025-0046 and with the support of a grant in the form of subsidies from the regional budget to non-profit organizations that are not state institutions, for supporting scientific research projects of young scientists of the Murmansk Region in 2025 (Agreement No. 35 dated January 31, 2025. Project title — Justification for the Application of a Technology for Processing Aged Copper-Nickel Ore Tailings Adapted to the Climatic Conditions of the Arctic Zone of the Russian Federation).

Funding:

state assignment for research themes No. FMEZ-2025-0044 and FMEZ-2025-0046.

For citation:

Goryachev A. A. Dubrovina N. V., Nevzorova Yu. V., Makarov D. V., Kompanchenko A. A. Comprehensive processing of copper-nickel ore beneficiation tailings with the extraction of non-ferrous metals and production of ferrous sulfate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 194–198. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.037

Введение

Низкосортные руды и концентраты, отвалы вскрышных пород, хвосты обогатительных фабрик и шлаки цветной металлургии представляют собой перспективные источники цветных металлов. Повышенное внимание уделяется хвостам обогащения медно-никелевых руд, т. к. потери цветных металлов в обогатительном цикле зачастую превышают 30 % [1] (например, извлечение металлов из руды на АО «Кольская ГМК» не превышает 70 %). Переработка такого сырья традиционными методами чаще всего является экономически нецелесообразной, что обуславливает необходимость поиска альтернативных способов извлечения цветных металлов из подобного некондиционного техногенного сырья [2]. При этом переработка хвостов должна сопровождаться максимально полным извлечением полезных компонентов.

Материалы и методы

Перспективным для переработки объектом представляется хранилище отходов обогащения медно-никелевых руд, расположенное около пос. Африканда. Хвостохранилище сформировано в процессе деятельности опытной обогатительной фабрики [3]. Для данного объекта рассмотрены два возможных направления переработки — извлечение цветных металлов методом кучного биовыщелачивания и получение кристаллов сульфата железа методом реакторного сернокислотного выщелачивания. Исследования по извлечению цветных металлов проводили с использованием медно-никелевых хвостов двух классов крупности — исходного (преобладающий класс крупности $-250 + 100\ \mu\text{m}$) и измельченного до класса $-71\ \mu\text{m}$. Хвосты перед выщелачиванием были гранулированы, в качестве связующих компонентов применялись 30 %-й раствор серной кислоты, бактериальный раствор *Acidithiobacillus ferrooxidans* и поливинилацетатный клей (ПВА) в различном сочетании. Минеральный состав хвостов определялся с помощью оптической микроскопии. Изучение проводилось в отраженном поляризованном свете на поляризационном микроскопе Ахioplаn II с блоком видеорегистрации. Для этого был изготовлен искусственный аншлиф на основе эпоксидной смолы.

Гранулирование хвостов осуществляли на лабораторном грануляторе ФЛ015-1К-02 (ООО «Дзержинсктехномаш», Россия), в результате чего получались гранулы в форме таблеток диаметром 3–4 мм и толщиной 1–1,5 мм. Для оценки поведения гранул в условиях, имитирующих кучное биовыщелачивание, были собраны 4 пластиковые колонки, в которые помещали полученные гранулы. Масса навески составила 200 г. Технологический цикл включал стадию влагонасыщения (двукратную подачу 100 мл дистиллированной воды на вершину каждой колонки) с последующим

пятидневным биовыщелачиванием с ежедневной подачей 50 мл бактериального раствора рециркуляционным способом. Исследования по моделированию кучного выщелачивания проводились при температуре окружающей среды $+19 \pm 1$ °С. Для получения кристаллогидратов сульфата железа проводили выщелачивание хвостов обогащения (неизмельченных и измельченных до класса -71 мкм) в статическом режиме. В качестве реагента был использован 30 %-й раствор серной кислоты, продолжительность опыта составила 3 ч, соотношение Т:Ж 1:3. Суспензию перемешивали с интенсивностью 400 мин^{-1} . Полученные растворы отфильтровывали через фильтр «Синяя лента» с использованием вакуумного насоса и хранили при температуре $+5$ °С в течение 24 ч. Затем кристаллы отделяли также с помощью фильтра «Синяя лента» на вакуумном насосе, выдерживали в течение 24 ч на открытом воздухе при температуре ~ 22 °С и исследовали фазовый состав.

Результаты исследований

Минеральный состав хвостов в основной массе представлен породообразующими силикатными минералами (оливин, серпентин, пироксены, хлориты и др.). Основные рудные минералы представлены сульфидами, магнетитом, хромитом и ильменитом. Сульфиды отмечаются в виде тонкой эмульсионной вкрапленности в оливине и замещающем его серпентине, а также совместных сростков с другими рудными и породообразующими минералами или отдельных зерен. Установлено, что пирротин (Fe_{1-x}S) — наиболее распространенный сульфид хвостов, представлен преимущественно в виде сростков с силикатами, реже — с магнетитом (Fe_3O_4), халькопиритом (CuFeS_2) или раскрытыми зернами. Пирротин содержит в себе пламенивидные вросстки пентландита ($(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$). В составе пирротина отмечена небольшая примесь никеля (до 1 %). Пентландит также встречается в виде отдельных раскрытых зерен или сростков с магнетитом или халькопиритом. Вторичные минералы по рудным представлены гетитом по магнетиту, ковеллином по халькопириту, миллеритом и виоларитом по пентландиту.

Проведенные исследования подтвердили эффективность технологии кучного биовыщелачивания с предварительным гранулированием для извлечения цветных металлов из лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд. Гранулирование с использованием комбинации серной кислоты и ПВА позволило получать прочные гранулы (до 7,23 МПа), однако введение ПВА несколько снижало извлечение металлов в раствор. Применение только серной кислоты обеспечивало максимальные концентрации в растворе (Ni — 19,9 мг/л, Cu — 7,43 мг/л, Co — 0,98 мг/л), но снижало прочность гранул. Ключевыми факторами эффективности являются измельчение хвостов до класса -71 мкм, что повышает как прочность гранул, так и доступность металлов для выщелачивания.

Для извлечения меди из продуктивного раствора могут быть использованы методы цементации и гальванокоагуляции. Цементация особенно эффективна для небольших производственных объемов (до 5 тыс. т в год) и при низкой концентрации ионов меди в растворе (менее 200 мг/л), когда использование экстракционных методов очистки растворов становится экономически невыгодным. Процесс извлечения меди путем цементации был тщательно изучен Б. Д. Халезовым, который разработал оптимальные режимы и аппаратные решения для этой технологии [4]. В практической реализации цементации часто используют железный лом, обезжиренную консервную жесть, жестяную обрезь, а также губчатое железо.

После извлечения меди из раствора, как правило, остается значительное количество железа, которое необходимо удалить перед дальнейшей обработкой раствора для извлечения никеля. Одним из эффективных способов осаждения железа является барботирование кислородом, что позволяет перевести железо в трехвалентную форму, после чего добавлением негашеной извести или других подщелачивающих агентов можно вызвать осаждение железа в виде железогипсового кека. Этот кек может быть использован в производстве строительных материалов, что способствует минимизации отходов и добавленной стоимости процесса. Для получения товарного никелевого продукта такого, как гидроксид никеля, в раствор добавляют негашеную известь или брусит, что приводит к осаждению гидроксида никеля при $\text{pH} = 6,7$. Получение гидроксида никеля является важным этапом в переработке растворов, поскольку позволяет получить продукт, пригодный для дальнейшего использования в промышленности.

Проведенные исследования сернокислотного реакторного выщелачивания медно-никелевых хвостов выявили принципиальное различие в составе кристаллических продуктов в зависимости от степени измельчения исходного материала. Для неизмельченных хвостов (класс крупности $-250 + 100$ мкм) характерно преимущественное образование кристаллогидратов

сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — мелантерит, $\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ — роценит), тогда как при переработке измельченного материала (класс –71 мкм) доминирует кристаллизация сульфатов магния ($\text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ — старкеит, $\text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрит). Эта особенность может быть объяснена с позиции минералогических характеристик сырья. В неизмельченных хвостах железо преимущественно ассоциировано с относительно легко выщелачиваемыми фазами (сульфиды, оксиды, гидроксиды), расположенными на поверхности частиц или в трещиноватых зонах. Кислотное выщелачивание таких форм происходит быстро и селективно. Магний в исходном материале, вероятно, включен в структуру более устойчивых силикатных минералов (оливины, пироксены), требующих механического разрушения кристаллической решетки для перехода в раствор. Уменьшение размера частиц до –71 мкм приводит к увеличению удельной поверхности, обнажению ранее недоступных минеральных фаз, интенсификации диффузионных процессов. Для силикатов, содержащих магний, это критически важно — их растворение требует не только кислотного воздействия, но и разрушения Si–O связей, что становится возможным только при достаточной степени дисперсности.

Кристаллы сульфата железа, получаемые из лежалых хвостов обогащения, представляют значительный интерес для различных отраслей промышленности. Наиболее широкое применение сульфат железа, главным образом — семиводный ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), находит в производстве минеральных удобрений, где он используется как источник микроэлемента железа в хелатной форме, особенно эффективной для растений на карбонатных почвах [5, 6]. В водоочистных сооружениях кристаллы сульфата железа служат эффективным коагулянтом для удаления фосфатов, тяжелых металлов и взвешенных веществ, превосходя по некоторым параметрам традиционные алюминиевые коагулянты. В химической промышленности моногидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) находит применение в производстве железистоокисных пигментов, где он служит исходным сырьем для синтеза красного (Fe_2O_3), желтого (FeOOH) и черного (Fe_3O_4) пигментов через контролируемые процессы термического разложения и окисления. Перспективным направлением является использование сульфата в технологиях очистки газовых выбросов, в частности, для удаления сероводорода методом железо-аммиачной промывки, где эффективность очистки достигает 99,5 % [7, 8].

Выводы

Проведенные исследования подтвердили перспективность комплексной переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с применением комбинированных методов сернокислотного реакторного выщелачивания и кучного биовыщелачивания. Дальнейшие исследования целесообразно направить на оптимизацию параметров процессов, повышение стабильности получаемых продуктов и разработку методов их практического применения в различных отраслях промышленности.

Список источников

1. Черноусенко Е. В., Каменева Ю. С., Вишнякова И. Н., Митрофанова Г. В. Повышение эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд Печенгского рудного поля // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 6. С. 173–179.
2. Макаров Д. В., Мазухина С. И., Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Маслобоев В. А. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд // Минералогия техногенеза. 2007. Т. 8. С. 146–164.
3. Горячев А. А. Обоснование и разработка термогидрохимической технологии переработки медно-никелевых руд и техногенных продуктов с использованием сульфата аммония: дис. ... канд. тех. наук. М., 2024. 140 с.
4. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Макурин Ю. Н., Быков, Н. А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2005. № 5. С. 302–311.
5. Битук А. Д., Воронцов Р. А. Исследование процесса комплексной переработки железного купороса на технические продукты // Молодежь и научно-технический прогресс. 2019. С. 285–286.
6. Гейгер Е. Ю., Варламова Л. Д., Семенов В. В., Погодина Ю. В., Сиротина Ю. А. Микроудобрения на хелатной основе: опыт и перспективы использования // Агрохимический вестник. 2017. № 2. С. 29–32.
7. Ещенко Л. С., Мечай А. А., Новик Д. М., Бородин К. В. Получение пигментного материала в системе FeSO_4 -CaO- H_2O для окрашивания силикатного кирпича // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. Т. 211, № 2. С. 113–117.
8. Шаматов С. А., Рахманов И. У. Получение сульфата натрия и железистоокисного пигмента на основе железного купороса // Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences. 2021. Т. 1, № 4. С. 1478–1482.

References

1. Chernousenko E. V., Kameneva Yu. S., Vishnyakova I. N., Mitrofanova G. V. Povysheniye effektivnosti flotatsionnogo obogashcheniya trudnoobogatimyykh sulfidnykhmedno-nikelevykh rud Pechengskogo rudnogo polya [Increasing Efficiency of Pechenga Rebellious Copper-Nickel Sulphide Ore Flotation]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2018, No. 6, pp. 173–179.
2. Makarov D. V., Mazukhina S. I., Nesterova A. A., Nesterov D. P., Masloboev V. A. Eksperimental'noye issledovaniye i termodinamicheskoye modelirovaniye gipergennykh protsessov v khvostakh obogashcheniya medno-nikelevykh rud [Experimental study and thermodynamic modeling of supergene processes in tailings of copper-nickel ores]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis], 2007, Vol. 8, pp. 146–164. (In Russ.).
3. Goryachev A. A. *Obosnovaniye i razrabotka termogidrokhimicheskoy tekhnologii pererabotki medno-nikelevykh rud i tekhnogennykh produktov s ispol'zovaniyem sulfata ammoniya. Cand. tekhn. nauk.* [Substantiation and development of a thermohydrochemical technology for processing copper-nickel ores and technogenic products using ammonium sulfate. Cand. Sci. (Engineering) diss.]. Moscow, 2024. 140 p. (In Russ.).
4. Khalezov B. D., Vatolin N. A., Makurin Yu. N., Bykov N. A. Issledovaniye izvlecheniya medi v barabannom tsementatore [Study of copper extraction in a drum cementator]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining Informational and Analytical Bulletin], 2005, No. 5, pp. 302–311. (In Russ.).
5. Bituk A. D., Vorontsov R. A. Issledovaniye protsessa kompleksnoy pererabotki zheleznogo kuporosa na tekhnicheskiye produkty [Study of the process of complex processing of ferrous sulfate into technical products]. *Molodezh' inaychno-tekhnicheskiy progress* [Youth and Scientific and Technical Progress], 2019, pp. 285–286. (In Russ.).
6. Geiger E. Yu., Varlamova L. D., Semenov V. V., Pogodina Yu. V., Sirotina Yu. A. Mikroudobreniya na khelatnoy osnove: opyt i perspektivy ispol'zovaniya [Chelated microfertilizers: experience and prospects of use]. *Agrokhimicheskii Vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2017, No. 2, pp. 29–32. (In Russ.).
7. Yeshchenko L. S., Mechai A. A., Novik D. M., Borodina K. V. Polucheniye pigmentnogo materiala v sisteme FeSO_4 - CaO - H_2O dlya okrashivaniya silikatnogo kirpicha [Obtaining of pigment material in the system FeSO_4 - CaO - H_2O for coloring of silicate bricks]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Tekhnicheskiye tekhnologii, biotekhnologiya, Khimicheskaya geoekologiya* [Proceedings of BSTU: Series 2. Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology], 2018, Vol. 211, No. 2, pp. 113–117. (In Russ.).
8. Shamratov S. A., Rakhmanov I. U. Polucheniye sulfata natriya i zhelezooksidnogo pigmenta na osnove zheleznogo kuporosa [Production of sodium sulfate and iron oxide pigment based on ferrous sulfate]. [Oriental Renaissance: Innovative, Educational, Natural and Social Sciences], 2021, Vol. 1, No. 4, pp. 1478–1482. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Горячев — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;

В. Н. Дубровина — магистрант, инженер;

Ю. В. Невзорова — аспирант, инженер;

Д. В. Макаров — доктор технических наук, директор;

А. А. Компанченко — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Goryachev — PhD (Engineering), junior researcher;

V. N. Dubrovina — Graduate Student; Engineer

Yu. V. Nevzorova — PhD Student, Engineer;

D. V. Makarov — Dr. Sc. (Engineering), Director;

A. A. Kompanchenko — PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 17.10.2025; принята к публикации 27.10. 2025.
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 17.10.2025; accepted for publication 27.10.2025.

Научная статья
УДК 669.843
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА ПРИ СОРБЦИИ РЕНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД

Алиса Валерьевна Бардыш¹, Анна Юрьевна Малева², Ирина Дмитриевна Трошкина³

^{1–3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹bardysh0101@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0538-4376>

²21annam@inbox.ru

³troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Аннотация

В статических условиях изучена сорбция рения углеродным композитом из модельного сернокислого раствора. Предварительно оценено влияние нитрат-иона на сорбцию рения, что выявило снижение емкости углеродного композита при увеличении его концентрации. Обнаружено, что максимальное значение емкости углеродного композита наблюдается при сорбции из растворов кислотностью, соответствующей pH 3. Изотерма сорбции рения углеродным композитом описывается уравнением Генри с константой K, равной (3070 ± 50) см³/г. Методом ограниченного объема раствора при различных температурах получены интегральные кинетические кривые сорбции. Значение эффективного коэффициента диффузии рения в углеродном композите составило $1,16 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Данные подтверждают высокую точность модели псевдоторгового порядка в описании кинетики сорбционного извлечения рения углеродным композитом.

Ключевые слова:

рений, сорбция, фторполимер, углеродный композит, активированный уголь

Благодарности:

авторы выражают благодарность доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу за образцы углеродных материалов и ЦКП РХТУ за выполнение анализов, необходимых для определения свойств углеродного композита.

Для цитирования:

Бардыш А. В., Малева А. Ю., Трошкина И. Д. Характеристики фторполимерсодержащего композита при сорбции рения из азотнокислых сред // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 199–202. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038.

Original article

CHARACTERISTICS OF FLUOROPOLYMER-CONTAINING COMPOSITE DURING THE SORPTION OF RHENIUM FROM NITRIC ACID MEDIA

Alisa V. Bardysh¹, Anna Y. Maleva², Irina D. Troshkina³

^{1–3}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹bardysh0101@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0538-4376>

²21annam@inbox.ru

³troshkina.i.d@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5523-0247>

Abstract

Sorption of rhenium by a carbon composite from a model sulfuric acid solution was studied under batch conditions. The influence of the nitrate-ion on rhenium sorption was preliminarily assessed, revealing a decrease in the capacity of the carbon composite with an increase in its concentration. It was found that the maximum capacity of the carbon composite is observed when sorbing from solutions with an acidity corresponding to a pH of 3. The sorption isotherm of rhenium by the carbon composite is described by Henry's equation with a constant K equal to (3070 ± 50) cm³/g. Using the limited volume method at various temperatures, integral kinetic curves of sorption were obtained. The effective diffusivity coefficient of rhenium in the carbon composite was found to be $1.16 \cdot 10^{-9}$ m²/s. The data confirm the high accuracy of the pseudo-second-order model in describing the kinetics of the sorption rhenium by the carbon composite.

Keywords:

rhenium, sorption, fluoropolymer, carbon composite, activated carbon

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to Doctor of Technical Sciences Viktor Mikhailovich Mukhin for samples of carbon materials and to the Collective Use Center of the Russian Chemical Technology University for performing the analyses necessary to determine the properties of the carbon composite.

For citation:

Bardysh A. V., Maleva A. Y., Troshkina I. D. Characteristics of fluoropolymer-containing composite during the sorption of rhenium from nitric acid media // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 199–202. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.038.

Введение

Большая часть рения встречается вместе с молибденом в порфириновых медных месторождениях. Рений также связан с медными минералами в осадочных месторождениях в Армении, Казахстане, Польше, России и Узбекистане, где руда перерабатывается для извлечения меди, а отход переработки содержит рений и другие ценные элементы. Извлечение молибдена из промышленного промпродукта, содержащего в составе и рений, возможно с помощью азотнокислого выщелачивания.

По данным 2024 г. Чили лидирует по импорту металлического порошка рения в мире [1]. Россия обладает запасами рения, однако в настоящее время отсутствуют месторождения, из которых ведется добыча этого редкого элемента.

Извлечение рения из разбавленных растворов, как правило, производится с применением гидрометаллургической операции — сорбции [2]. Отсутствие сорбента на российском рынке, способного конкурировать по характеристикам и стоимости с зарубежными смолами, разработанными для сорбции рения, актуализирует исследования модификации активированных углей с целью улучшения их сорбционных свойств. Таким образом, изменение поверхности активированных углей за счет добавления модификатора позволяет им стать конкурентоспособными сорбционными материалами для извлечения рения по сравнению с существующими сорбентами на российском рынке.

Цель работы — определение сорбционных характеристик углеродного композита, содержащего фторполимер, применительно к извлечению рения из модельного азотнокислого раствора.

Результаты исследований

Для получения углеродных композитов использовали активированный уголь марки ВСК, который пропитывали раствором фторполимера [3].

Сорбцию рения углеродным композитом из его модельного раствора, содержащего $C(\text{Re})$ — 20 мг/дм³, изучали в статических условиях при соотношении фаз навески углеродного композита (г) к объему раствора (см³), равном 1:1000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании (120 об/мин) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 и их разделения декантированием концентрацию рения в растворе (C , мг/дм³) определяли фотометрическим методом [4]. Значение сорбционной емкости (Q_e , мг/г) углеродного композита определяли по формуле 1 (табл.):

$$Q_e = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ — концентрация рения в исходном растворе и в растворе после сорбции соответственно, мг/дм³; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, дм³; m — масса навески сорбента, г.

Коэффициент распределения рения в углеродном композите (K_d , см³/г), определенный как отношение сорбционной емкости к концентрации раствора после сорбции (формула 2), представлен в табл.:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_{\text{кон}}}. \quad (2)$$

Таблица

Сорбционные характеристики углеродного композита, содержащего фторполимер

Степень извлечения, %	Q_e , мг/г	K_d , см ³ /г
75,6	15,1	3070

Исследовано влияние кислотности растворов на сорбцию рения углеродным композитом на основе активированного угля марки ВСК. Значение pH корректировали раствором азотной кислоты. Зависимость сорбционной емкости Q_e от величины pH (рис. 1) показывает, что наибольшее значение емкости достигается при сорбции рения из растворов с кислотностью, соответствующей pH 3.

Произведена оценка влияния нитрат-иона на емкостные свойства углеродного композита при соотношении фаз углеродный композит (г) : раствор (см³), равном 1:500, концентрация по рению составляла $C(\text{Re})$ — 20,8 мг/дм³. Емкость углеродного композита по рению значительно уменьшается при увеличении концентрации нитрат-иона от 5 до 20 г/дм³ с 10,1 мг/г до 2,8 мг/г.

Методом постоянных навесок получена равновесная характеристика — изотерма. Навеску сорбента насыщали рением из азотнокислых растворов при соотношении фаз углеродный композит (г) : раствор (см³), равных 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000. На рис. 2 изображена изотерма сорбции рения углеродным композитом. В области низких концентраций рения она имеет линейный вид и описывается по уравнению Генри. Константа Генри равна 3070 ± 50 см³/г.

Кинетику сорбции рения углеродным композитом изучали методом ограниченного объема раствора, при этом содержание рения в модельном азотнокислом растворе составляло 20 мг/дм³ и pH 3 (рис. 3).

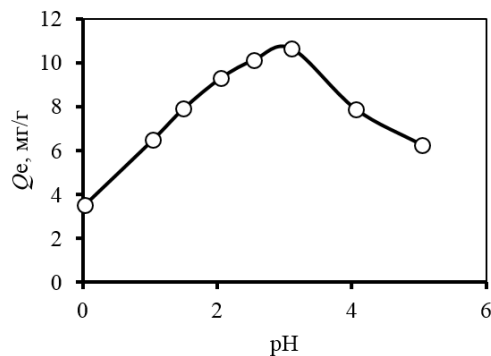


Рис. 1. Влияние значения pH на сорбционную емкость углеродного композита

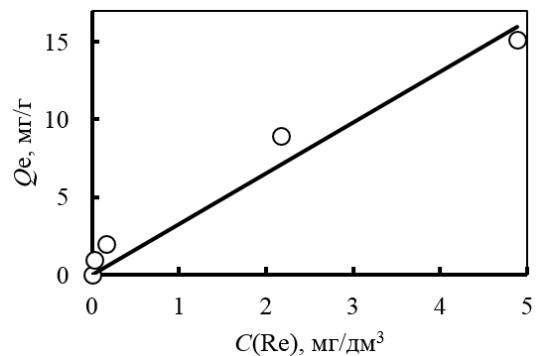


Рис. 2. Изотерма сорбции рения углеродным композитом из азотнокислого раствора (pH 3) в координатах уравнения Генри

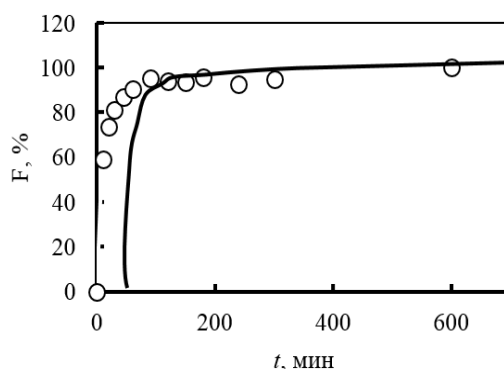


Рис. 3. Зависимость степени насыщения рением углеродного композита (F) от времени (t)

На основе данных интегральной кинетической кривой определено значение времени полупревращения ($\tau_{0,5}$), которое составило 480 сек.

Эффективный коэффициент диффузии рения в углеродном композите равен $1,16 \cdot 10^{-9}$ м²/с и рассчитан по формуле 3 [5]:

$$D = \frac{0,06R^2}{\tau_{0,5}}, \quad (3)$$

где D — эффективный коэффициент диффузии рения в углеродном композите, м²/с; R — радиус сорбента, м (его величина, рассчитанная по формуле 4, составляет 0,003045 м:

$$R = 0,435(R_{\max} + R_{\min}) [6], \quad (4)$$

где R_{\max} и R_{\min} — максимальный и минимальный радиусы зерна углеродного композита соответственно, мм.

Наибольшее значение коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$) наблюдается при описании кинетических данных сорбции рения углеродным композитом по модели псевдвторого порядка с константой K_2 $1,55 \cdot 10^{-2}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹.

Выводы

Исследована сорбция рения углеродным композитом, содержащим фторполимер, из разбавленного азотнокислого раствора. Наилучшие результаты сорбции рения достижимы при pH 3 и минимальном содержании нитрат-иона в системе. Равновесные данные в области низких концентраций рения описываются по уравнению Генри и имеют линейный вид. Константа Генри равна $3070 \pm 50 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные кинетические данные при сорбции рения углеродным композитом описаны псевдоторым порядком (K_2 $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) с высокой степенью значения коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$), свидетельствуют о некотором вкладе химической реакции анионного обмена в процесс.

Список источников

8. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey. 2025. 212 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.
9. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
10. Тарганов И. Е., Бардыш А. В., Трошкина И. Д. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Журн. прикладн. химии. 2022. Т. 95. Вып. 11–12. С. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081.
11. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
12. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.
13. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М.: Metallurgizdat, 1950.

References

8. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey. 2025. 212 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.
9. Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A. I. Rhenium Technology. Moscow: ООО Galleya-Print, 2015. 329 p.
10. Targanov I. E., Bardysh A. V., Troshkina I. D. Rhenium Sorption from Cobalt-Nickel Mother Solutions of Complex Processing of Rhenium-Containing Superalloy Waste // J. Applied Chemistry. 2022. Vol. 95. Issue. 11–12. Pp. 1439–1447. DOI: 10.31857/S0044461822110081.
11. Borisova L. V., Ermakov A. N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Khimiya, 1974
12. Kokotov Yu. A., Pasechnik V. A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1979.
13. Spravochnik po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh [Handbook of mineral processing]. Moscow: Metallurgizdat, 1950.

Информация об авторах

А. В. Бардыш — аспирант;

А. Ю. Малева — студент;

И. Д. Трошкина — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

A. V. Bardysh — Postgraduate Student;

A. Yu. Maleva — Graduate Student;

I. D. Troshkina — Dr. Sc. (Technical), Professor.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.

