

Российская Академия Наук  
Кольский  
научный центр

ТРУДЫ

5/2015<sup>(31)</sup>

ХИМИЯ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

спецвыпуск

Труды Кольского научного центра РАН

5 / 2015

Апатиты  
2015



## ПАМЯТИ В.Т. КАЛИННИКОВА ПОСВЯЩАЕТСЯ



**Владимир Трофимович Калинин**  
27.11.1935 – 11.01.2015

Академик РАН, д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки и техники, Лауреат Государственной премии, директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, председатель Президиума КНЦ РАН, член Президиума РАН, Бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, заместитель председателя Совета по координации деятельности региональных отделений и региональных научных центров РАН, член научных советов РАН по металлургии и материаловедению, по наноматериалам, по химической технологии, главный редактор журнала «Координационная химия», член редколлегий журналов «Неорганическая химия» и «Химическая технология», заведующий кафедрой химии и строительного материаловедения Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета, кафедрой химии Кольского филиала Петрозаводского государственного университета. Основатель научных школ в области магнетохимии обменных кластеров и магнитных полупроводников, гидрометаллургических технологий редких металлов и создания на их основе новых материалов.

*«...Я посвятил науке всю свою жизнь. В ней есть и красота, и взлеты человеческого духа, и свет истины. Только эта истина не приходит сама по себе, как внезапное озарение. Она добывается тяжелым, целеустремленным и упорным трудом. Зато и цена ее очень высока. Наука – одна из тех уникальных сфер человеческой деятельности, где очень ярко проявляется творческий потенциал отдельных людей и всего человечества. Убежден – любой человек, посвятивший себя науке и честно служивший ей, может быть уверен: свою жизнь он прожил не зря».*

*Российская Академия Наук*

**5/2015** (31)  
издается с декабря 2010 г.

**ТРУДЫ**

**Кольского научного центра**

УДК 54  
ISSN 2307-5252

ISBN 978-5-91137-331-3

Главный редактор – д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховский  
Заместители главного редактора:  
д.г.-м.н., проф. В.П. Петров,  
д.т.н., проф. Б.В. Ефимов

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

## **ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**II Всероссийская научная  
конференция с международным  
участием, посвященная памяти  
академика В.Т. Калининкова**

**«ИССЛЕДОВАНИЯ И  
РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ»**

**Спецвыпуск**

Редколлегия:  
д.т.н. А.И. Николаев (отв. ред.),  
к.т.н. П.Б. Громов (зам. отв. ред.),  
к.т.н. О.В. Макарова (секретарь),  
к.т.н. С.М. Маслобоева (секретарь)

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

© Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, 2015  
© Кольский научный центр Российской академии наук, 2015

# СОДЕРЖАНИЕ

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

	Стр.
Николаев А.И. Воплощение идей академика В.Т.Калинникова о создании Кольского химико-технологического кластера.....	27
Маслобоев В.А. Вклад академика В.Т.Калинникова в развитие интеграции науки и производства.....	30
Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Бирюкова И.В., Ефремов И.Н., Макарова О.В., Щербина О.Б., Теплякова Н.А., Калинников В.Т. Получение и физические свойства ниобий- и танталсодержащих функциональных и конструкционных микро- и наноструктурных керамических и монокристаллических материалов.....	32
Холькин А.И., Акатьева Л.В. Современные процессы переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов.....	37
<u>Горынин И.В.</u> , Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Брусницын Ю.Д., <u>Калинников В.Т.</u> , Николаев А.И. Гидроксильные группы в сварочных материалах: источники, последствия и предотвращение.....	40
Авраменко В.А., Егорин А.М., Сокольницкая Т.А., Сергиенко В.И. Сорбционно-реагентные системы в переработке жидких радиоактивных отходов.....	44
Столярова В.Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика.....	46
Глуценко Ю.Г., Нечаев А.В., Поляков Е.Г. Пути развития редкоземельной отрасли Российской Федерации.....	50

## СЕКЦИЯ 1. ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ПЕРЕРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Афонин М.А., Шатов В.В., Сибилев А.С., Смирнов А.В., Красников Л.В., Нечаев А.В. База данных и математическая модель экстракции РЗЭ цериевой подгруппы в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TБФ}$ с учетом ассоциации экстрагента и диссоциации азотной кислоты.....	53
Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г., Маслова М.В., Кузьмич Ю.В., Калугин А.И., Плешаков Ю.В. Титансодержащие композиции из продуктов химической переработки сфенового и нефелинового концентратов.....	57

Гришин Н.Н., Иванова А.Г., Ракитина Е.Ю., <u>Калинников В.Т.</u>	Получение металлов и их соединений из сырья Кольского полуострова	62
Гришин Н.Н., Щербина Н.Ф., Кочеткова Т.В.	Керамовермикулит на основе смешаннослойного вермикулита Ковдорского месторождения.....	65
Иванова Л.В.	Воспроизводство минерально-сырьевой базы РФ: текущие проблемы и перспективные формы реализации.....	69
Красиков С.А., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Жилина Е.М., Агафонов С.Н.	Перспективность сочетания гидро- и пирохимических методов при переработке эвдиалитовых концентратов.....	73
Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А.	Гидродифторид аммония – перспективный реагент для вскрытия и концентрирования полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья.....	75
Локшин Э.П., Тареева О.А.	Поведение радионуклидов в процессах извлечения РЗЭ из фосфогипсов и экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата....	80
Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р.	Сорбционная конверсия – эффективный метод отделения фтора и фосфора при переработке фтор-фосфатных и фосфатных концентратов РЗЭ, получаемых из хибинского апатитового концентрата.....	85
Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Скачков В.М., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А.	Комплексная переработка красного шлама фторидным методом.....	89
Сагарунян С.А., Макарян И.М., Арустамян А.Г., Назарян Э.М., Сагарунян А.С.	Исследование процессов и разработка технологии комплексной переработки перлитов.....	91
Смирнов А.В., Сибилев А.С., Нечаев А.В., Спыну А.Ю.	Гидрометаллургическая переработка колумбитового концентрата Зашихинского месторождения.....	94
Цукерман В.А.	Реализация идей академика В.Т.Калинникова в разработке научных основ инновационного промышленного развития Севера и Арктики.....	97
Чеканова Ю.В., Николаев А.И., Петров В.Б., Быченя Ю.Г.	Новые схемы получения компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова .....	101
Щербина Н.Ф., Кочеткова Т.В., Гришин Н.Н.	Изучение поведения титаномагнетита при обжиге и в глазурных покрытиях	104
Сергиенко В.И., Перфильев А.В., Ксеник Т.В., Юдаков А.А.	Получение и применение гидрофобных сорбентов из алюмосиликатов	108
Меликсетян Л.Е., Кумкумаджян Е.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.	Исследование процесса кристаллизации стекол системы $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ для синтеза кордиеритовых ситаллов.....	112

## СЕКЦИЯ 2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Волчек К.М., Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Дрогобужская С.В.	Переработка остатка хлорного выщелачивания песков классификации файнштейна.....	117
Волчек К.М., Касиков А.Г.	Получение концентратов благородных металлов при переработке остатка хлорного выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей ..	120
Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Жабрев В.А., Чуппина С.В.	Эффективные наполнители изолирующих материалов и покрытий на органической основе.....	122
Гришин Н.Н., Нерадовский Ю.Н., Касиков А.Г., Войтеховский Ю.Л., Ракитина Е.Ю.	Новые порошковые материалы на основе титаномагнетитов.....	124
Дьякова Л.В., Касиков А.Г.	Экстракционная очистка от свинца хлоридных растворов кобальтового производства.....	128
Иванова А.Г., Гришин Н.Н.	Переработка кианитовых концентратов Кольского полуострова с получением металлургического глинозема.....	130
Касиков А.Г., Волчек К.М., Михеева И.А.	Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО «Кольская ГМК».....	133
Касиков А.Г., Дьякова Л.В.	Новые способы получения кобальта и его солей из раствора хлорида кобальта(II).....	136
Катаев А.А., Суздальцев А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.	Получение сплавов Al-B в расплавленных солях.....	139
Колесникова И.Г., Коротков В.Г.	Влияние скорости охлаждения на характеристики резистивного сплава Si-20%Ti-5%Ce для распыляемых мишеней.....	144
Колесникова И.Г., Игнатович Я.А.	Характеристики нанопорошков феррита иттрия со структурой граната	147
Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.	Влияние химического состава прекурсора и условий восстановления на фазовый состав и свойства магнетермических порошков вольфрама	150
Копкова Е.К., Щелокова Е.А., Громов П.Б.	Направления интенсификации гидрохлоридной переработки ильменитового концентрата месторождения Гремяхо-Вырмес.....	155
Красиков С.А., Агафонов С.Н., Пичкалева О.А., Пономаренко А.А., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В., Жилина Е.М., Гельчинский Б.Р.	Особенности фазообразования при металлотермическом получении алюминий-титан-никель-молибденовых сплавов .....	160

Маслова М.В., Сафонова И.В., Герасимова Л.Г.	Опыт обращения с радиоактивными отходами на ФГУП «Атомфлот»...	164
Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Русанова Д., Анзуткин О., Сандстрём С.	Использование сорбента на основе фосфата титана для очистки промышленных сточных вод.....	168
Мудрук Н.В., Майоров В.Г., Ильин Е.Г., Тюрёмнов А.В., Николаев А.И.	Закономерности экстракции и разделения тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов.....	171
Нечаев А.В., <u>Копырин А.А.</u> , Сибилев А.С., Смирнов А.В.	Получение танталового порошка магнийтермическим методом.....	176
Орлов В.М., Киселев Е.Н., Крыжанов М.В.	Переработка отходов производства монокристаллов танталата лития с получением танталовых конденсаторных порошков.....	178
Орлов В.М., Крыжанов М.В., <u>Калинников В.Т.</u>	Магниетермические порошки тантала и ниобия с большой удельной поверхностью.....	182
Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Яценко С.П., Медянкина И.С.	Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов.....	186
Петрова А.М., Касиков А.Г.	Извлечение рения и молибдена экстракцией синергетическими смесями на основе третичных аминов и алифатических кетонов из азотнокислых растворов.....	190
Радушев А.В., Ваулина В.Н., Харитонов А.В., Халезов Б.Д., Катаев А.В., Гаврилов А.С.	Гидразид треткарбоновых кислот ГВИК 59 как экстрагент для Ni и Co из кислых сульфатных сред.....	194
Седнева Т.А., Локшин Э.П.	Мембранный электрогидролиз азотно- и солянокислых растворов РЗЭ в технологии отделения церия.....	197
Скачков В.М., Яценко С.П., Пасечник Л.А.	Получение богатых РЗМ алюминиевых сплавов.....	202
Сорокин В.А., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н.	Изучение закономерностей пирометаллургического рафинирования сульфидного медно-никелевого сырья.....	204
Ткачева О.Ю.	Расплав калиевого криолита как среда для получения алюминиевых сплавов.....	208

### СЕКЦИЯ 3. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Бушуев А.Н., Елькин О.В., Жуковин С.В.	Определение коэффициентов диффузии ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl-PrCl <sub>3</sub> .....	212
Ветрова Д.А., Кузнецов С.А.	Влияние сильнополяризуемых катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Tl(IV)/Tl(III) в хлоридно-фторидном расплаве.....	214
Ворошилов Ф.А., Гайворонский А.В., Чередниченко К.С.	Разделение с помощью непрерывной диэлектрической сепарации катодного осадка после электролиза расплава FLINAK.....	217
Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C.	Synthesis of high active catalytic systems based on double molybdenum carbides.....	220
Долматов В.С., Кузнецов С.А.	Катодные процессы и химические реакции при электрохимическом синтезе карбидов тантала и кремния в солевых расплавах.....	224
Дубровский А.Р., Окунев М.А., Макарова О.В., Махаев Е.А., Святой В.В., Кузнецов С.А.	Исследование коррозионной устойчивости подложек роторов криогенного гироскопа в ниобийсодержащем расплаве.....	227
Каримов К.Р., Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Чебыкин В.В.	Синтез термодиффузионных алюминидных покрытий при механохимической активации поверхности.....	231
Кондратьев Д.А.	Получение порошковых интерметаллических соединений методом бестокового диффузионного насыщения никеля диспрозием в хлоридном расплаве.....	236
Кротов В.Е.	Катодные процессы при образовании химических соединений в среде солевых расплавов.....	237
Кушхов Х.Б., Кучмезова Ф.Ю., Адамокова М.Н.	Физико-механические и физико-химические свойства гальванических покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена	240
Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.	Синтез функциональных материалов на основе гольмия и металлов триады железа из хлоридных расплавов.....	244
Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Калибатова М.Н., Абазова А.Х., Кярова З.Х.	Электрохимический синтез функциональных материалов на основе лантана и церия.....	247
Кушхов Х.Б., Кучмезова Ф.Ю., Адамокова М.Н.	Гальваническое осаждение износостойких и коррозионностойких покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из оксидных расплавов.....	250
Маренкова Е.А., Кузнецов С.А.	Синтез композиционного материала нитинол-тантал в солевых расплавах	256
Никитина А.О., Исаков А.В., Зайков Ю.П., Аписаров А.П., Бутрим В.Н., Тимофеев А.Н.	Электрохимический синтез порошков иридия с высокой удельной поверхностью в хлоридных расплавах.....	260



Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.	Электрохимическое поведение скандия и алюминия при получении и растворении сплавов и лигатур Al-Sc в расплаве KF-AlF <sub>3</sub> .....	262
Попова А.В., Кузнецов С.А.	Влияние катионов Ва <sup>2+</sup> на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах.....	267
Роздяловская Т.А., Чекрышкин Ю.С.	Получение тонкодисперсных форм оксидов металлов IIA-группы Периодической системы в расплавах хлоридов.....	270
Свердлов Ю.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.	Теоретические аспекты получения боридов алюминия методом высокотемпературного электрохимического синтеза из расплавленных солей.....	274
Стулов Ю.В., Кузнецов С.А.	Влияние катионов бария на кинетику переноса заряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавленных хлоридах щелочных металлов.....	277
Stulov Yu.V., Korenko M., Kubikova V., Kuznetsov S.A.	Electrochemical behavior and kinetics of the intervalence charge transfer for the Sm(III)/Sm(II) redox couple in LiF-CaF <sub>2</sub> melt.....	279
Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г.	Синтез алюмо-скандиевых сплавов и лигатур в оксидно-фторидных расплавах.....	281
Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.	Получение сплавов и металлов в расплавах на основе CaCl <sub>2</sub> .....	285
Тлимахова М.А., Кушхов Х.Б., Гучева Д.З.	Электрохимический синтез керамических материалов на основе бора и кремния.....	290
Халимуллина Ю.Р., Архипов П.А., Першин П.С., Зайков Ю.П.	Электрорафинирование свинца из вторичного сырья в хлоридных расплавах.....	294
Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Каримов К.Р., Чебыкин В.В.	Гальвано-термодиффузионное борирование сталей.....	300

**СЕКЦИЯ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА, СВОЙСТВ  
И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Алешина Л.А., Логинов Д.В., Щербанич Я.И.	Рентгенографические исследования порошковых образцов ниобата лития, легированного цинком.....	304
Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.	Моделирование энергетически равновесных кластеров в кристалле ниобата лития.....	308
Громов О.Г., Савельев Ю.А., Тихомирова Е.Л., Нестеров Д.П., Беляевский А.Т., Локшин Э.П., Данилин А.Н., Колобов В.В., <u>Калинников В.Т.</u>	Разработка технологии получения высоковольтной ZnO-варисторной керамики с низким током утечки.....	312

Домонов Д.П., Печенюк С.И., Шимкин А.А., Семушина Ю.П., Гостева А.Н., Иванов Ю.В.	Термическое поведение двойных комплексных соединений, содержащих гексацианоферрат-анион, в различных газовых средах.....	318
Дрогобужская С.В., Новиков А.И.	Исследование природных и синтетических кристаллов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией.....	322
Дрогобужская С.В., Соловьев С.А., Широкая А.А., Касиков А.Г.	Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН.....	326
Елизарова И.Р., Маслобоева С.М., Калинников В.Т.	Масс-спектрометрический анализ с лазерной абляцией легированных порошковых твердых прекурсоров Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и шихты LiTaO <sub>3</sub> .....	330
Елизарова И.Р., Маслобоева С.М.	Особенности масс-спектрометрического определения микро- и макропримесей в кислых растворах прекурсоров Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и шихты LiTaO <sub>3</sub> .....	334
Ефимова К.А., Осауленко Р.Н., Лобов Д.В., Крупянский Д.С., Орлов В.М.	Исследование структуры магнетермических нанопорошков тантала методами рентгенографии.....	339
Ефремов В.В., Палатников М.Н., Сандлер В.А., Калинников В.Т.	Влияние предыстории исходных компонентов и различных способов синтеза на свойства сегнетоэлектрических твердых растворов Li <sub>x</sub> Na <sub>1-x</sub> Ta <sub>y</sub> Nb <sub>1-y</sub> O <sub>3</sub> со структурой перовскита.....	342
Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Малков В.Б., Исаев В.А., Зайков Ю.П.	Влияние KI на зарождение кремния на стеклоуглероде при электроосаждении из расплава KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .....	347
Зулумян Н.О., Холькин А.И., Исаакян А.Р., Акатьева Л.В., Бегларян А.А.	Влияние структурных особенностей кремнеземов, полученных из серпентинов, на синтез бета-волластонита.....	350
Иваненко В.И., Аксенова С.В., Локшин Э.П., Беляевский А.Т.	Синтез монофазных наноразмерных порошков двойных фосфатов переходных металлов.....	354
Иваненко В.И., Владимирова С.В., Якубович Е.Н., Локшин Э.П., Беляевский А.Т.	Монофазные наноразмерные порошки сложных оксидов переходных металлов.....	358
Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П., Петров А.М.	Извлечение токсичных металлов из высокосолевых водных растворов .....	363
Калинкин А.М., Белякин К.В., Калинкина Е.В.	Механоактивация смесей (MCO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> ) (M – Ca, Sr, Ba) и ее влияние на твердофазный синтез нанокристаллических цирконатов щелочноземельных металлов .....	368

Кокатев А.Н., Гилев А.А., Орлов В.М., Крыжанов М.В.	Применение атомно-силовой микроскопии к изучению морфологии поверхности магнетермических танталовых порошков.....	372
Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Шелухина А.И., Толстик В.Е.	Влияние анодирования на морфологию поверхности губчатого титана	375
Кузьмич Ю.В., Коротков В.Г.	Модель энергетических характеристик планетарной мельницы.....	380
Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Громов О.Г., <u>Калинников В.Т.</u>	Литийпроводящие твердые электролиты на основе сложных фосфатов и оксидов: синтез и свойства.....	384
Куншина Г.Б., Ефремов В.В., Беляевский А.Т.	Изучение ионного переноса в твердых электролитах со структурой NASICON методом импедансной спектроскопии.....	389
Лоухина И.В., Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н.	Получение органомодифицированного силиката магния механохимическим способом.....	393
Луговская Л.А., Осауленко Р.Н., Гришин А.М., Игнахин В.С.	Рентгенографическое исследование структуры металлических стекол на основе FeCoPB.....	395
Малиненко В.П., Спирин О.В., Антонова Н.В.	Фотопроводимость и резистивная память в анодных оксидах переходных металлов.....	399
Малышкина О.В., Барабанова Е.В., Иванова А.И., Карпенков А.Ю., Головнин В.А., Дайнеко А.В., Шахворостов А.Ю.	Влияние температуры спекания на структуру керамики цирконата–титаната свинца.....	402
Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.	Послойный фрактальный анализ картин фоторефрактивного рассеяния света монокристаллов ниобата лития различных составов...	407
Медков М.А., Грищенко Д.Н.	Получение биоактивных материалов медицинского назначения.....	409
Мещерских А.Н., Кузьмин А.В., Горелов В.П., Плаксин С.В.	Твердые электролиты $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в области составов с максимальной проводимостью.....	413
Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.	Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии.....	418
Мирочник А.Г.	Дизайн и управление фото- и механостимулированными процессами в комплексах лантаноидов и р-элементов и полифункциональных материалах.....	421
Орлов В.М., Кузнецов В.Я.	Азотирование нанопористых танталовых порошков.....	422

Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Макарова Т.И.	Синтез вольфраматов кальция и магния методом спекания.....	426
Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Князева А.И.	Изменение поверхности и пористости магниетермических порошков тантала и ниобия в процессе термообработки.....	430
Палатников М.Н., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Ефремов В.В., Кравченко О.Э., <u>Калинников В.Т.</u>	Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором.....	434
Палатников М.Н., Ефремов И.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., <u>Калинников В.Т.</u>	Исследования свойств гамма-облученных кристаллов ниобата лития различного химического состава.....	439
Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Арутюнян Л.Г., Кравченко О.Э., <u>Калинников В.Т.</u>	Технологические подходы к получению гомогенно легированных гадолинием кристаллов ниобата лития.....	443
Палатников М.Н., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Салак А.Н.	Микроструктура и упругие свойства керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , полученных при высоком давлении....	448
Ребров Е.В.	Разработка композитных материалов нового поколения типа «ядро/оболочка» с возможностью их нагрева полем СВЧ.....	453
Седнева Т.А., Беликов М.Л., Локшин Э.П., Беляевский А.Т.	Фазовые переходы и текстура фотокаталитически активных в видимом свете нанокompозитов на базе $\text{TiO}_2$ , модифицированного Ni и Cu в натриевой щелочи.....	455
Седнева Т.А., Беликов М.Л., Локшин Э.П.	Создание и изучение нанокompозитных фотокатализаторов расширенного спектрального диапазона на базе диоксида титана, модифицированного кобальтом.....	459
Сидоров Н.В., Палатников М.Н., <u>Калинников В.Т.</u>	Влияние вторичной структуры на оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции.....	464
Скачков В.М., Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.	Исследование прочностных характеристик композиционных материалов на основе гидроксиапатита.....	468
Стеблевская Н.И., Медков М.А.	Функциональные материалы и покрытия на основе РЗЭ.....	471
Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Шульга А.М., Ханина Е.Я.	Анодное наноструктурирование поверхности порошкового сплава Ti-40%Al	476
Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Анохин А.С.	Свойства высокотемпературных керамических покрытий на основе муллита .....	479

Теплякова Н.А., Титов С.В., Вербенко И.А., Сидоров Н.В., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., <u>Калинников В.Т.</u>	Структурное упорядочение в керамиках $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ и его проявление в спектрах КРС.....	482
Типикина И.И., Кузьмич Ю.В., Котов С.А., Ганин С.В.	Термическая обработка механически легированного сплава Al-15 мас. % (Ni-Ln).....	486
Федосеева В.И., Миронова А.А.	Свойства бентонита до и после механоактивации по результатам адсорбционных исследований.....	491
Храмцов Я.В., Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Кочедыков В.А., Вовкотруб Э.Г.	Синтез и аттестация $Ba_2MgMoO_6$ .....	496
Шульга А.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В., Ханина Е.Я., Яковлева Н.М.	Анодное наноструктурирование тантала и ниобия.....	498

**СЕКЦИЯ 5. ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ  
ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.  
ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Арешина Н.С., Касиков А.Г.	Разработка способов извлечения осмия из селенсодержащих продуктов очистки металлургических газов.....	501
Баранцева С.Е., Левицкий И.А., Позняк А.И.	Возможности и перспективы использования базальтов и туфов Республики Беларусь для производства строительной керамики.....	505
Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В.	Огнеупорные материалы с использованием предварительно подготовленных гранул.....	509
Белогурова Т.П., Миханошина И.А., Беляевский А.Т.	Исследование процессов гидратации золоцементных вяжущих.....	513
Гришин Н.Н., Белогурова О.А., <u>Калинников В.Т.</u>	Разработка принципов получения термостойких магний- и алюмосиликатных огнеупоров.....	518
Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Калинкин А.М., Тюкавкина В.В., Серова Е.С.	Железорудный концентрат как компонент специальных композиционных строительных материалов.....	522
Екимова Т.А., Григорчук А.И., Екимов К.А.	Рентгенографические исследования техногенных сталактитов.....	525
Ефремов С.А., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В.	Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газовойоздушных смесей .....	527

Завёрткин А.С.	Разработка состава футеровки индукционных печей из первоуральского кварцита и практика его применения.....	532
Завёрткин А.С., Пак А.А.	Исследования по применению кварцевых и кварц-полевошпатовых песков при производстве газобетона.....	535
Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Тюкавкина В.В.	Геополимерные материалы с использованием механоактивированного нефелина и нефелинсодержащих отходов.....	538
Калинкина Е.В., Гуревич Б.И., Калинкин А.М., Мазухина С.И., Серова Е.С.	Экспериментальное и физико-химическое моделирование взаимодействия магнезиально-железистого шлака с щелочными растворами и изучение свойств геополимеров на его основе .....	542
Котельников Г.Р., Качалов Д.В., Степанов Е.Г., Герасимова Л.Г., Беспалов В.П.	Опыт разработки технологии утилизации дезактивированных катализаторов нефтехимической промышленности.....	547
Лащук В.В., Усачева Т.Т., Хмель А.А.	«Валитов-камень» – предприятие полного цикла по добыче и камнепереработке оливинового габбро месторождения «Кирикован-1» ....	550
Левицкий И.А., Баранцева С.Е., Позняк А.И.	Технологические особенности применения тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь для производства керамических изделий .....	554
Мазухина С.И., Дрогобужская С.В., Иванов С.В., Гудков А.В.	Определение форм миграции элементов в поверхностных и подземных водах Хибинского массива.....	558
Манакова Н.К., Суворова О.В.	Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья	562
Манакова Н.К.	Оптимизация технологических режимов получения пеносиликатных материалов.....	565
Мелконян Р.Г., Суворова О.В., Макаров Д.В., Кожина И.С.	Интенсификация процесса варки стекла из техногенного сырья с использованием уплотнения стекольных шихт.....	568
Мухин В.М.	Углеродные адсорбенты как функциональные материалы для решения экологических проблем.....	572
Пак А.А., Сухорукова Р.Н.	Перспективные направления совершенствования технологии и улучшения свойств газобетонных изделий.....	575
Скачков В.М., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Яценко С.П.	Линия по утилизации шлама глиноземного производства.....	579
Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И.	Вяжущие композиции, модифицированные добавками мезопористого кремнезема.....	584

Харитонов Г.Н.	Институциональные и экономические барьеры разработки и внедрения новых технологий переработки отходов горнопромышленного производства.....	588
Хохуля М.С., Фомин А.В., Голубцов А.В., Конторина Т.А.	Технология получения лопаритового концентрата гравитационно-магнитной переработкой шламов текущего производства ....	592
Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Смолий В.А., Косарев А.С.	Влияние первичных и вторичных порообразователей на структуру и свойства пеношлакостекла.....	596

*Russian Academy of Sciences*

**5/2015 (31)**  
издается с декабря 2010 г.

# transactions

## Kola Science Centre

УДК 54  
ISSN 2307-5252

ISBN 978-5-91137-331-3

Editor-in-Chief – Yu.L. Voitehovsky, Dr.Sc. (Geology and Mineralogy),

Deputy Editors-in-Chief:  
V.P. Petrov, Dr.Sc. (Geology and Mineralogy),  
B.V. Efimov, Dr.Sc. (Engineering)

Editorial Council:

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

## CHEMISTRY AND MATERIALS

**II All-Russia conference with international participation  
“RESEARCH AND DEVELOPMENT IN CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FUNCTIONAL MATERIALS”  
in commemoration of Academician of the RAS  
V.T.Kalinnikov**

**Special issue**

Editorial board:

A.I. Nikolaev, Dr.Sc. (Editor-in-Chief),  
P.B. Gromov, PhD (Deputy Editor-in-Chief),  
O.V. Makarova, PhD (Secretary),  
S.M. Masloboeva, PhD (Secretary)

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



# CONTENTS

## PLENARY REPORTS

	Page
Nikolaev A.I. Realization of Academician V.T. Kalinnikov's ideas about Kola chemical-technological cluster creation.....	27
Masloboev V.A. Contribution of Academician V.T. Kalinnikov into the development of integration science and industries.....	30
Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V., Biryukova I.V., Efremov I.N., Makarova O.V., Scherbina O.B., Teplyakova N.A. Preparation and physical properties of niobium- and tantalum-containing functional and structural micro- and nanostructured ceramics and single crystal materials.....	32
Kholkin A.I., Akatieva L.V. Modern raw material recycling processes for calcium silicate and composite materials production.....	37
<u>Gorynin I.V.</u> Hydroxyl group in welding consumables: sources, effects and protection.....	40
Oryshchenko A.S., Malyshevsky V.A., Brusnitsyn Yu.D., <u>Kalinnikov V.T.</u> , Nikolaev A.I.	
Avramenko V.A., Egorin A.M., Sokolnitskaya T.A., Sergienko V.I. Reactive sorption systems for treatment of liquid radioactive wastes.....	44
Stolyarova V.L. Ceramic based on hafnium oxides and rare-earth elements: evaporation and thermodynamics.....	46
Glushchenko Yu.G., Netchaev A.V., Polyakov E.G. Ways of development of the Russian rare earth industry.....	50

### SESSION 1. OUTLOOKS FOR THE DEVELOPMENT AND PROCESSING OF COMPLEX RESOURCES IN MANUFACTURE OF FUNCTIONAL MATERIALS

Afonin A.A., Shatov V.V., Sibiliev A.S., Smirnov A.V., Krasnikov L.V., Nechaev A.V. Data base and the extraction mathematical model of the system with light ree $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ taking into account the extractant association and nitric acid dissociation.....	53
Gerasimova L.G., Schukina E.S., Kiselyov Yu.G., Maslova M.V., Kuzmich Yu.V., Kalugin A.I., Pleshakov Yu.V. Titanium-containing composites from products of chemical processing of sphene and nepheline concentrates.....	57
Grishin N.N., Ivanova A.G., Rakitina E.Y., <u>Kalinnikov V.T.</u> Producing metals and metal compounds from the sources of the Kola Peninsula.....	62

Grishin N.N., Scherbina N.F., Kochetkova T.V.	Ceramic vermiculite based on mixed-layer vermiculite of smeshannosloyny vermiculite from the Kovdor deposit.....	65
Ivanova L.V.	Replacement of the mineral resource base in RF: current challenges and future forms of implementation.....	69
Krasikov S.A., Matveev V.A., Mayorov D.V., Zhilina E.M., Agafonov S.N.	Prospects of combination hydro- and pyrochemical methods at the processing eudialyte concentrates.....	73
Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A.	Ammonium hydrodifluoride – the perspective reagent for processing and concentration of the useful components of polymetallic and technogenic raw materials.....	75
Lokshin E.P., Tareeva O.A.	Behavior of radionuclides in processes of rare-earth elements extraction from phosphogypsums and extraction phosphoric acid obtaining at sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate.....	80
Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R.	Sorption conversion in separation of phosphorus and fluorine from the process of fluorine-phosphate and phosphate ree concentrates obtained from Khibiny apatite concentrate.....	85
Pasechnik L.A., Medyankina I.S., Skachkov V.M., Yatsenko S.P., Sabirzyanov N.A.	Integrated recycling of red mud by fluorination.....	89
Saharunyan S.A, Makaryan I.M., Arustamyan A.G, Nazaryan E.M., Saharunyan A.S.	Research of processes and development of technology of complex processing of pearlite (perlite).....	91
Smirnov A.V., Sibilev A.S., Nechaev A.V., Spynu A.Ju.	Hydrometallurgical processing of the zashihinsky deposit columbite concentrate	94
Tsukerman V.A.	Implementation of Academician V.T. Kalinnikov's ideas to develop scientific basis for innovative industrialized North and the Arctic.....	97
Chekanova U.V., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Bychenya U.V.	New manufacturing flow charts for welding material components from sources available on the Kola Peninsula (new scheme for producing welding materials of raw kola peninsula).....	101
Scherbina N.F., Kochetkova T.V., Grishin N.N.	Exploring the titanomagnetite behavior during roasting and in glaze coatings....	104
Sergienko V.I., Perfilev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A.	Obtaining and application of hydrophobic adsorbents on the basis of aluminosilicates.....	108
Meliksetyan L.E., Kumkumadjyan E.V., Manukyan G.G., Knyazyan N.B.	The investigation of devitrification process of the MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> system for the cordierite glass ceramics synthesis	112

**SESSION 2. METALLURGICAL AND HYDROMETALLURGICAL PROCESSES  
IN PRODUCTION OF ADVANCED MATERIALS**

Volchek K.M., Kasikov A.G., Kshoumaneva E.S., Drogobuzhskaya S.V.	Treatment of the residue of chlorine leaching of the converter matte classification sands.....	117
Volchek K.M., Kasikov A.G.	Noble metals concentrate production during reprocessing of the residue of chlorine leaching of the tube furnace nickel powder.....	120
Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Zhabrev V.A., Chuppina S.V.	Organic phase-based efficient fillers for insulating materials and coatings...	122
Grishin N.N., Neradovskiy Yu.N., Kasikov A.G., Voytekhovskiy Yu.L., Rakitina E.Y.	Novel powder materials on the basis titanomagnetite.....	124
Dyakova L.V., Kasikov A.G.	Solvent extraction of lead from chloride solutions of cobalt production.....	128
Ivanova A.G., Grishin N.N.	Processing of kyanite concentrates of the Kola Peninsula with receiving of metallurgical alumina.....	130
Kasikov A.G., Volchek K.M., Mikheeva I.A.	Producing of silver concentrates from intermediate products of Kola Mining Metallurgic Company.....	133
Kasikov A.G., Dyakova L.V.	New methods for the production of cobalt and its salts from a solution of cobalt chloride(II).....	136
Kataev A.A., Suzdaltsev A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P.	Production of the Al-B alloys in molten salts.....	139
Kolesnikova I.G., Korotkov V.G.	Cooling rate and performance of Si-20%Ti-5%Ce resistive alloy for sputtering targets.....	144
Kolesnikova I.G., Ignatovich Ya.A.	Performance of yttrium ferrite nano-powders with garnet structure.....	147
Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Orlov V.M.	Effect of chemical composition of precursor and conditions of reduction on phase composition and properties of magnesium thermal reduction tungsten powder.....	150
Kopkova E.K., Shchelokova E.A., Gromov P.B.	Ways of intensifying the hydrochloride processing of ilmenite concentrate from gremyakho-vyrmes deposit.....	155
Krasikov S.A., Agafonov S.N., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid L.B., Zhidovinova S.V., Zhilina E.M., Gelchinski B.R.	Peculiarities of phase formation at metallothermic obtaining aluminum-titan – nikel-molibdenum alloys.....	160

Maslova M.V., Safonova I.V., Gerasimova L.G.	Experience of radioactive waste utilization at the fsue «Atomflot».....	164
Maslova M.V., Gerasimova L.G., Rusanova D., Antzutkin O., Sandstrom S.	Ion-exchange material on the basis of titanium phosphate for waste water treatment.....	168
Mudruk N.V., Mayorov V.G., Ilyin E.G., Tyuremnov A.V., Nikolaev A.I.	The regularities of extraction and separation of tantalum, niobium and antimony from fluoride solutions.....	171
Nechaev A.V., Kopyrin A.A., Sibilev A.S., Smirnov A.V.	Production of tantalum powder by magnesium-thermal method.....	176
Orlov V.M., Kiselyov E.N., Kryzhanov M.V.	Processing of lithium tantalate single crystals production wastes with obtaining tantalum capacitor powders.....	178
Orlov V.M., Kryzhanov M.V., Kalinnikov V.T.	Magnesium-reduced tantalum and niobium powders with great specific surface areas.....	182
Pasechnik L.A., Shirokova A.G., Yatsenko S.P., Mediankina I.S.	Concentration and purification of rare metals during the recycling of technogenic wastes.....	186
Petrova A.M., Kasikov A.G.	Recovery of rhenium(vii) and molybdenum(vi) by solvent extraction with synergistic mixtures of tertiary amines and aliphatic ketones from nitric acid solutions.....	190
Radushev A.V., Vaulina V.N., Kharitonova A.V., Khalezov B.D., Kataev A.V., Gavrilov A.G.	QUICK 59 triterpenoic acids hydrazide as extractant for Ni and Co from acidic sulphate media.....	194
Sedneva T.A., Lokshin E.P.	Membrane electrohydrolysis of nitric- and hydrochloric acid solutions in cerium separation process.....	197
Skachkov V.M., Yatsenko S.P., Pasechnik L.A.	Obtaining of aluminum alloys enriched rare earth metals.....	202
Sorokin V.A., Kasikov A.G., Neradovsky Y.N.	Research of fire regularities refining of copper-nickel raw materials.....	204
Tkacheva O.Yu.	Potassium cryolite melt as a medium for aluminum alloys production.....	208

### SESSION 3. SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS IN MOLTEN SALTS

Bushuev A.N., Zhukovin S.V., El'kin O.V.	Determining the diffusion coefficient of praseodymium ions in equimolar NaCl-KCl-PrCl <sub>3</sub> melt .....	212
Vetrova D.A., Kuznetsov S.A.	Influence of strongly polarizing cations on the charge transfer kinetics for the redox-couple Ti(IV)/Ti(III) in chloride-fluoride melt.....	214
Voroshilov F.A., Gayvoronskiy A.V., Cherednichenko K.S.	Separation of cathode deposit through continuous dielectric separation after electrolysis melt flinak.....	217
Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Schouten J.C.	Synthesis of high active catalytic systems based on double molybdenum carbides.....	220
Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A.	Cathodic processes and chemical reactions in the electrochemical synthesis of tantalum and silicium carbides in molten salts.....	224
Dubrovskii A.R., Okunev M.A., Makarova O.V., Makhaev E.A., Svyatyy V.V., Kuznetsov S.A.	Investigation of cryogenic gyroscope rotor substrates corrosion resistance in niobium containing melt.....	227
Karimov K.R., Chernov Ya.B., Filatov E.S., Chebykin V.V.	Synthesis of thermal-diffusion aluminide coatings during mechanical activation of the surface.....	231
Kondratyev D.A.	Obtaining of powder of intermetallic compounds during saturation of nikel dysprosium by diffusion without electric current in the chlorides of melt.....	236
Krotov V.E.	Cathode processes under chemical compounds electrocrystallization in molten salts.....	237
Kushkhov Kh.B., Kuchmezova F.Yu., Adamokova M.N.	Physic-mechanical and physic-chemical properties of galvanic coatings of double carbides of tungsten and molybdenum.....	240
Kushkhov Kh.B., Kardanova R.A.	Synthesis of functional materials on the basis of holmium and metals of a triad of iron from chloride melts.....	244
Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kalibatova M.N., Abazova A.Kh., Kyarova Z.Kh.	Electrochemical synthesis of functional materials on the basis of lanthanum and cerium.....	247
Kushkhov Kh.B., Kuchmezova F.Yu., Adamokova M.N.	Galvanic deposition of mechanic-resistant and corrosion resistant coatings of double tungsten and molybdenum carbides from oxide melts.....	250
Marenkova E.A., Kuznetsov S.A.	Syntesis of the nitinol-tantalum composition material in molten salts.....	256
Nikitina A.O., Isakov A.V., Zaykov Yu.P., Apirarov A.P., Butrim V.N., Timofeev A.N.	Electrochemical synthesis of iridium powders with high specific surface in chloride melts.....	260

Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P.	Electrochemical behavior of scandium and aluminum at the formation and dissolution of Al-Sc alloys and master alloys in the Kf-AlF <sub>3</sub> melt.....	262
Popova A.V., Kuznetsov S.A.	Influence of Ba <sup>2+</sup> cations on the kinetics of charge transfer for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in chloride-fluoride melts.....	267
Rozdyalovskaya T.A., Chekryshkin Yu.S.	Obtaining fine dispersed oxides of metals of a second group of the periodic system in molten chlorides.....	270
Sverdlov Yu.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P.	Theoretical aspects of aluminium borides production via high-temperature electrochemical synthesis from molten salts.....	274
Stulov Yu.V., Kuznetsov S.A.	Influence of Ba <sup>2+</sup> cations on the kinetics of the Cr(III)/Cr(II) redox couple in alkali halide melts.....	277
Stulov Yu.V., Korenko M., Kubikova B., Kuznetsov S.A.	Electrochemical behavior and kinetics of the intervalence charge transfer for the Sm(III)/Sm(II) redox couple in LiF-CaF <sub>2</sub> melt.....	279
Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P., Pankratov A.A., Molchanova N.G.	Synthesis of aluminum-scandium alloys and master alloys in the oxide-fluoride melts.....	281
Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P.	Formation of the alloys and metals in the CaCl <sub>2</sub> -based melts.....	285
Tlimakhova M.A., Kushkhov K.B., Gucheva D.Z.	Electrochemical synthesis of ceramic materials based on boron and silicon.....	290
Khalimullina Yu.R., Arkhipov P.A., Pershin P.S., Zaikov Yu.P.	Electrolytic refining of lead from secondary raw materials in chloride melts .....	294
Chernov Ya.B., Filatov E.S., Karimov K.R., Chebykin V.V.	Electrolytic thermal diffusion boronizing.....	300
<b>SESSION 4. RESEARCH INTO SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF FUNCTIONAL MICRO- AND NANO-STRUCTURED MATERIALS</b>		
Aleshina L.A., Loginov D.V., Scherbanich Ja.I.	X-ray diffraction studies of powdered samples of lithium niobate doping zinc .....	304
Voskresenskii V.M., Starodub O.R., Sidorov N.V., Palatnikov M.N.	Modeling of the energy equilibrium clusters of a crystal of lithium niobate.....	308
Gromov O.G., Savel'ev Yu.A., Tikhomirova Ye.L., Nesterov D.P., Belyaevsky A.T., Lokshin E.P., Danilin A.N., Kolobov V.V., <u>Kalinnikov V.T.</u>	Development of technology of obtaining of high-voltage ZnO-varistor ceramics with reduced leakage current preparation.....	312

Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Shimkin A.A., Semushina Yu.P., Gosteva A.N., Ivanov Yu.V.	The thermal behavior of double complex compounds containing hexacyanoferrate anion in different gaseous media.....	318
Drogobuzhskaya S.V., Novikov A.I.	The study of natural and synthetic crystals by LA-ICP-MS technique.....	322
Drogobuzhskaya S.V., Solov'yev S.A., Shirokaya A.A., Kasikov A.G.	Sorption extraction of platinum metals by polyacrylonitrile fibers FIBAN.....	326
Elizarova I.R., Masloboeva S.M., Kalinnikov V.T.	Mass spectrometric analysis with laser ablation of doped Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> powdery solid precursors and LiTaO <sub>3</sub> charge.....	330
Elizarova I.R., Masloboeva S.M.	Features of mass-spectrometric determination of micro- and macroimpurities in acid solutions of Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> precursors and LiTaO <sub>3</sub> charge....	334
Efimova K.A., Osaulenko R.N., Lobov D.V., Krupianskiy D.S., Orlov V.M.	The study of tantalum nanopowders by X-ray diffraction.....	339
Efremov V.V., Palatnikov M.N., Sandler V.A., Kalinnikov V.T.	Effect of initial prehistory of components and various methods for the synthesis on the properties of ferroelectric solid solutions Li <sub>x</sub> Na <sub>1-x</sub> Ta <sub>y</sub> Nb <sub>1-y</sub> O <sub>3</sub> with perovskite structure.....	342
Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Malkov V.B., Isaev V.A., Zaikov Yu.P.	Effect of KI on the silicon nucleation on the glassy carbon by the electrodeposition from molten KF-KCl-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> .....	347
Zulumyan N.H., Kholkin A.I., Isahakyan A.R., Akatyeva L.V., Beglaryan H.A.	The influence of structural particularities of silicas produced from serpentines on the beta-wollastonite synthesis.....	350
Ivanenko V.I., Aksenova S.V., Lokshin E.P., Beljaevskij A.T.	Synthesis of monophasic nano-size powders of double phosphates of transitive metals.....	354
Ivanenko V.I., Vladimirova S.V., Yakubovich E.N., Lokshin E.P., Beljaevskij A.T.	Monophasic nano-size powders of complex transitive metal oxides.....	358
Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin E.P., Petrov A.M.	Extraction of toxic metals from aqueous high salt solutions.....	363

Kalinkin A.M., Balyakin K.V., Kalinkina E.V.	Mechanical activation of (MCO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> ) (M – Ca, Sr, Ba) mixtures and its influence on the solid state synthesis of nanocrystalline alkaline-earth metal zirconates.....	368
Kokatev A.N., Gilev A.A., Orlov V.M., Kryzhanov M.V.	Atomic force microscopy investigation of magnesiothermic tantalum powders surface morphology.....	372
Kokatev A.N., Stepanova K.V., Iakovleva N.M., Sheluhina A.I., Tolstik V.E.	Anodizing influence on surface morphology of sponge powder titanium.....	375
Kuzmich Yu.V., Korotkov V.G.	Simulation of the energy characteristics of the planetary mill.....	380
Kunshina G.B., Bocharova I.V., Gromov O.G., Kalinnikov V.T.	Lithium-conducting solid electrolytes based on complex phosphates and oxides: synthesis and properties.....	384
Kunshina G.B., Efremov V.V., Belyaevsky A.T.	Ionic transport study of the solid electrolytes with NASICON structure by the impedance spectroscopy method.....	389
Loukhina I.V., Bugueva, A.Yu., Dudkin B.N.	Obtaining of organically modified magnesium silicate by mechanochemical way	393
Lugovskaya L.A., Osaulenko R.N., Grishin A.M., Ignakhin V.S.	X-ray diffraction study of structure of metallic glasses based on FeCoPB.....	395
Malinenko V.P., Spirin O.V., Antonova N.V.	Photoconductivity and resistive memory in anodic oxides of transition metals	399
Malyshkina O.V., Barabanova E.V., Ivanova A.I., Karpenkov A.Yu., Golovnin V.A., Daineko A.V., Shahvorostov A.Yu.	Effect of sintering temperature on the structure of lead zirconate-titanate ceramics.....	402
Manukovskaya D.V., Sidorov N.V., Palatnikov M.N.	Layer-by-layer fractal analysis of photoinduced light scattering patterns in lithium niobate of different compounds.....	407
Medkov M.A., Grishchenko D.N.	Obtaining bioactive materials for medical purposes.....	409
Mescherskikh A.N., Kuzmin A.V., Gorelov V.P., Plaksin S.V.	Solid electrolytes HfO <sub>2</sub> -Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in the range of compositions with maximum conductivity.....	413
Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kozlitin E.A.	Selective inorganic sorbents in modern applied radiochemistry.....	418



A.G.Mirochnik	Design and control of photo- and mechanostimulated processes in lanthanide and p-element complexes and polyfunctional materials.....	421
Orlov V.M., Kuznetsov V.Ya.	Ammolysis of nano-porous tantalum powders.....	422
Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Makarova T.I.	Synthesis of calcium and magnesium tungstates by sintering.....	426
Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Knyazeva A.I.	Changes in the surface and porosity of magnesium-reduced tantalum and niobium powders during heat treatment.....	430
Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V., Efremov V.V., Kravchenko O.E., <u>Kalinnikov V.T.</u>	Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron.....	434
Palatnikov M.N., Efremov I.N., Sidorov N.V., Makarova O.V., <u>Kalinnikov V.T.</u>	Exploring the properties of gamma-radiated lithium niobate crystals of different chemical compositions.....	439
Palatnikov M.N., Masloboeva S.M., Biryukova I.V., Arutyunyan, L.G., Kravchenko O.E., <u>Kalinnikov V.T.</u>	Technological approaches to obtaining of homogeneously gadolinium doped crystals of lithium niobate.....	443
Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Efremov V.V., Sidorov N.V., Salak A.N.	Microstructure and elastic properties of $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ and $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ceramic solid solutions obtained at high pressure.....	448
Rebrov E.V.	Development of novel core-shell composite magnetic materials for radiofrequency heating.....	453
Sedneva T.A., Belikov M.L., Lokshin E.P., Beljaevskij A.T.	Phase transitions and texture of $\text{TiO}_2$ -based nano-composites modified with Ni and Cu in sodic alkali and photocatalytically active in the visible light	455
Sedneva T.A., Belikov M.L., Lokshin E.P.	Developing and investigating of nano-sized composite photocatalysts in a broad spectral band, based on cobalt-modified titanium dioxide.....	459
Sidorov N.V., Palatnikov M.N., <u>Kalinnikov V.T.</u>	Influence of secondary structure on optical properties of ferroelectric lithium niobate crystals with low photorefraction effect.....	464
Skachkov V.M., Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A.	Study of mechanical characteristics of composite materials based on hydroxyapatite.....	468
Steblevskaya N.I., Medkov M.A.	Functional materials and coatings based on the rare-earth.....	471

Stepanova K.V., Iakovleva N.M., Kokatev A.N., Shulga A.M., Khanina E.I.	Anodic surface nanostructuring of Ti-40%Al powder alloy.....	476
Strelnikova S.S., Andrianov N.T., Anokhin A.S.	Properties of high-temperature ceramics coatings based on mullite.....	479
Teplyakova N.A., Titov S.V., Verbenko I.A., Sidorov N.V., Reznichenko L.A., Palatnikov M.N., Kalinnikov V.T.	Structural ordering in ceramics $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ and their demonstration through raman spectra.....	482
Tipikina I.I., Kuzmich Yu.V., Kotov S.A., Ganin S.V.	Thermal treatment of mechanically alloying Al-15 wt.% (Ni-Ln) alloy.....	486
Fedoseeva V.I., Mironova A. A.	Bentonite properties before and after mechanoactivation according to the results of adsorption studies.....	491
Khramtsov Y.V., Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Plaksin S.V., Kochedykov V.A., Vovkotrub E.G.	Synthesis and attestation of $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ .....	496
Shulga A.M., Kokatev A.N., Stepanova K.V., Khanina E. I., Iakovleva N.M.	Anodic surface nanostructuring of tantalum and niobium.....	498

**SESSION 5. TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS. RECOVERY OF MINERAL PROCESSING WASTES. ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF NEW PROCESSES**

Areshina N.S., Kasikov A.G.	Developing of methods for osmium recovery from selenium-containing products of metallurgical gas scrubbing.....	501
Barantseva S. E., Levitskii I.A., Poznyak A.I.	Opportunities and prospects of using of the Republic of Belarus basalts and tuffs for production of building ceramics.....	505
Belogurova O.A., Savarina M.A., Sharai T.V.	Refractory materials on the base of previously prepared pellets.....	509
Belogurova T.P., Mikhanoshina I.A., Belyaevsky A.T.	A study of hydration processes of ash-and-slag binding substances.....	513
Grishin N.N., Belogurova O.A., Kalinnikov V.T.	Development of principles and producing heat-resistant magnesium- and aluminosilicate refractories.....	518

Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Tukavkina V.V., Serova E.S.	Iron-ore concentrate as a component of special composite building material	522
Ekimova T.A., Grigorchuk A.I., Ekimov K.A.	The x-ray studies of technogenic stalactites.....	525
Yefremov S.A., Kabulov A.T., Nechipurenko S.V.	Preparation and researching of new activated carbons prepared from wood waste and their application for gas separation.....	527
Zavertkin A.S.	Using the pervouralsk quartzite to develop the composition for induction crucible furnaces linen and practice of its using.....	532
Zavertkin A.S., Pak A.A.	The using of addititives of quartz and quartz-feldspar in autoclaved aerated concrete.....	535
Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tukavkina V.V.	Geopolymer materials using mechanically activated nepheline and nepheline containing wastes.....	538
Kalinkina E.V., Gurevich B.I., Kalinkin A.M., Mazukhina S.I., Serova E.S.	Experimental and physical-chemical modelling of magnesia-ferriferous slag interaction with alkaline solutions and study of geopolymer properties on its base.....	542
Kotelnikov G.R., Kachalov D.V., Stepanov E.G., Gerasimova L.G., Bespalov V.P.	Experience in development of the process of petrochemical industry deactivated catalysts utilization.....	547
Laschuk V.V., Usacheva T.T., Khmel A.A.	Valitov kamen' – integrated works, quarrying and carving of olivine gabbro in Kirikovan-1 deposit.....	550
Levitskii I.A., Barantseva S.E., Poznyak A.I.	Technological features of low-grade clay of Belarus using for producing of buildings ceramics.....	554
Mazukhina S.I., Drogobuzhskaya S.V., Ivanov S.V., Gudkov A.V.	Identification of migration forms of elements in surface and ground waters of the Khibiny Massif.....	558
Manakova N.K., Suvorova O.V.	Heat-insulating materials based on microsilica.....	562
Manakova N.K.	Optimizing the process parameters in producing of foam silicate materials	565
Melkonyan R.G., Suvorova O.V., Makarov D.V., Kozhina I.S.	By-product batch compaction in enhancing the glass melting process using technogenic raw materials.....	568
Mukhin V.M.	Carbon adsorbents as functional materials for solving environmental problems	572

Pak A.A., Sukhorukova R.N.	Promising directions in updating of technology and properties of gas-concrete products.....	575
Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Pyagai I.N., Yatsenko S.P.	Rrecovering line of the alumina production red mud.....	579
Tyukavkina V.V., Kasikov A.G., Gurevich B.I.	Cementing composites modified by mesoporous silica.....	584
Kharitonova G.N.	Institutional and economic barriers for development and Introduction of new processing technologies of the mining industry wastes.....	588
Khokhulya M.S., Fomin A.V., Golubtsov A.V., Kontorina T.A.	The technology of Ioparite concentrate obtaining using magneto-gravity separation of current production sludges.....	592
Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Smolii V.A., Kosarev A.S.	Influence of primary and secondary foaming agents on the structure and properties of the foamed slag glass.....	596

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 546.28:621:82:88

## ВОПЛОЩЕНИЕ ИДЕЙ АКАДЕМИКА В.Т. КАЛИННИКОВА О СОЗДАНИИ КОЛЬСКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

**А.И. Николаев**

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

### **Аннотация**

Многолетние исследования, выполненные под руководством академика В.Т. Калининкова в ИХТРЭМС КНЦ РАН, явились основой создания научных основ переработки минерального сырья Мурманской области. Были разработаны принципиальные технологические схемы переработки новых видов сырья. Создание Кольского химико-технологического кластера отвечает интересам страны. В условиях новой геополитической обстановки в мире требуется создание национального производства стратегических материалов для обеспечения текущих потребностей страны и необходимого госрезерва.

### **Ключевые слова:**

*комплексное минеральное сырье, базовый пакет технологий, функциональные материалы, региональный химико-технологический кластер.*

## REALIZATION OF ACADEMICIAN V.T. KALINNIKOV'S IDEAS ABOUT KOLA CHEMICAL-TECHNOLOGICAL CLUSTER CREATION

**A.I. Nikolaev**

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

### **Abstract**

Long-term research carried out under Academician V.T. Kalinnikov's leadership at ICTREMRM of the KSC of the RAS has created a scientific basis for mining and processing of Kola mineral resources. There have been developed flowsheets for new kinds of materials. In view of new geopolitical situation, it is important to create a national production of strategic materials both to meet the current needs of the country and to create the state reserves.

### **Keywords:**

*complex resources, basic package of flowsheets, functional materials, chemical-technological cluster.*

Природные ресурсы и их рациональная переработка являются одним из приоритетных направлений научно-технического развития страны. Природные ресурсы Мурманской области, их доступность в сочетании с экономико-географическим расположением должны рассматриваться как естественная база интенсивного хозяйственного развития и широкого внедрения в промышленность достижений научно-технического прогресса. Доля Мурманской области в общероссийском производстве различных товаров существенно выше занимаемой территории (около 1%). Перспективы развития региона мы связываем с устойчивым ростом экономики. Однако сырьевая направленность экономики давно признана в мире неэффективной, а она характерна для России и особенно для этого северного региона, так как существенно уменьшает вклад в ВВП от использования минеральной базы. С одной стороны, продолжают развиваться предприятия горно-промышленного комплекса (ГПК), наращивая объемы концентратов для продажи, а с другой – растут упущенные возможности для экономики, поскольку стоимость сырьевых материалов на порядок ниже стоимости готовой продукции. Будущее благополучие ГПК тесно связано с развитием технологий переработки минерального сырья. Важно то, что предлагаемые технологии должны соответствовать требованиям технологической, экологической и экономической эффективности. Высокоэффективная экономика должна опираться на инновационные технологии с полным циклом от месторождения до современных материалов, востребованных на рынке.

Особенность сырьевой базы Мурманской области заключается в возможности производства многих видов стратегических и конструкционных материалов, обеспечивающих ускоренное развитие ключевых отраслей промышленности и оборонную безопасность страны. Область обладает крупными запасами подобного сырья. Вместе с тем запасы в большинстве доступных месторождений представлены нетрадиционными сырьевыми источниками комплексного сырья, что требует разработки принципиально новых технологических решений.

В список наших соотечественников, внесших большой вклад в освоение природных ресурсов Кольского полуострова, наряду с А.Е. Ферсманом, В.И. Кондриковым, А.В. Сидоренко и другими видными учеными и производственниками, вписано имя В.Т. Калининкова, работавшего в КНЦ РАН с 1981 по 2015 гг. Став директором ИХТРЭМС КНЦ РАН в 1981 г., он сфокусировал работу Института на направлениях, связанных с разработками научных основ переработки новых видов сырья, созданием инновационных технологий, нацеленных на производство высокотехнологичных функциональных материалов.

Фундаментальные исследования по новым материалам тесно были связаны с практическими исследованиями. От одиночных вариантов переработки лопаритового, перовскитового, медно-никелевого, сфенового и других концентратов переходили к комплексным схемам, позволяющим получать широкую номенклатуру продуктов. Благодаря усилиям В.Т. Калининкова в Апатитах был построен крупнейший в стране завод материалов для электронной техники, на котором были реализованы разработки ИХТРЭМС по технологии управляемого синтеза монокристаллов ниобатов и танталатов лития, включающие экстракционную очистку ниобия и тантала, синтез шихты, рост монокристаллов, получение пьезопластин и регенерацию отходов. В настоящее время созданная на базе ИХТРЭМС аппаратурная база по выращиванию и контролю свойств монокристаллов ниобата лития позволяет производить монокристаллы оптического качества для электрооптических, нелинейно-оптических преобразователей, акустооптических и акустоэлектронных приложений. Это обеспечивает основные потребности в таких материалах оборонные и гражданские секторы производства.

Под научным руководством В.Т. Калининкова осуществлялась модернизация технологической базы Кольского горно-металлургического комплекса, что обеспечивало повышение экологической безопасности не только Мурманской области, но и Евро-Арктического региона, а также увеличение полноты использования минерального и техногенного сырья. Для решения приоритетных проблем в этой сфере разработаны и реализованы в промышленном масштабе технология гидрометаллургической переработки хибинских нефелинов с получением коагулянтов-флокулянтов, аморфного кремнезема и компонентов взрывчатых веществ нового типа, экстракционные технологии получения высокочистого оксида железа из травильных растворов сталепрокатных производств, а также получение электролитической меди из отходов пирометаллургии. Созданы основы гидрометаллургических технологий комплексных руд титана, ниобия, циркония, иттрия и редкоземельных элементов, открывающие возможности освоения уникальных месторождений, необходимых для удовлетворения потребности страны в стратегических металлах. Ряд технологических разработок приобретен и освоен фирмами США, Австрии и Индии. На основе экстракционной технологии на ОАО «Комбинат Североникель» в 1999 г. было организовано производство высокочистых солей кобальта. Сейчас эти работы развиты в направлении получения особо чистого кобальта, использование которого в жаропрочных сплавах взамен рядового металла обеспечивает существенное повышение устойчивости изделий к разрушению. Здесь же активно продолжается освоение экологически чистых гидрометаллургических технологий производства меди и никеля и регенерации серной кислоты. Разработаны технология переработки отходов горнопромышленных производств Северо-Запада России с получением новых не уступающих лучшим мировым образцам сварочных материалов для строительства магистральных нефте- и газопроводов из хладостойких сталей повышенной категории прочности с использованием наноразмерных компонентов сварочных материалов и плавящихся минеральных сплавов, а также комплекс технологических схем переработки бадделеитового концентрата, низкосортных бадделеитовых продуктов и техногенных отходов, объединенных единым инженерным решением, с получением товарного бадделеитового порошка повышенного качества и редкометалльных концентратов со снижением вредных сбросов радионуклидов и сульфатов [1].

Накопленный потенциал по химии и переработке Кольского сырья был положен в основу базового пакета технологий, включающего более ста вариантов [2]. Базовый пакет позволяет осуществить синтез оптимальных вариантов переработки поликомпонентного сырья переменного состава с использованием высокопродуктивных аппаратурных комплексов, обеспечивающих замкнутость технологического процесса, а также расширить гамму конечной товарной продукции для обеспечения полной утилизации всех ценных компонентов комплексного сырья с учетом нестабильной конъюнктуры на потребительском рынке титана, редких металлов и их соединений.

Очевидно, что далеко не все производства могут обеспечить необходимую рентабельность в условиях Заполярья. Это объясняется, с одной стороны, повышенными издержками производства, связанными с природно-климатическими причинами, с другой – удаленностью региона от основных рынков внутреннего сбыта, а значит, высокими транспортными издержками. Поэтому с точки зрения экономической эффективности в Мурманской области необходимо производить продукцию с высокой добавленной стоимостью, что значительно снижает себестоимость транспортировки. Опыт сопредельных северных государств (Норвегии, Швеции, Финляндии) убедительно доказывает, что именно ставка на высокие технологии в производстве и товары с высоким уровнем добавленной стоимости определяет конкурентоспособность, а значит опережающее развитие.

Для реализации наиболее эффективных технологий переработки минеральных ресурсов Кольского полуострова была выдвинута идея создания Кольского химико-технологического кластера (КХТК), одним из авторов которой был академик В.Т. Калининков. По мнению разработчиков КХТК, реализация данного проекта должна стимулировать создание новых направлений развития промышленного сектора региона, распространяясь в дальнейшем и на другие сферы экономики.

Проект создания и развития КХТК основывается на конкурентных преимуществах региона, которые могут способствовать укреплению его позиций в международном и межрегиональном разделении труда. При этом следует

максимально учитывать потребности и возможности субъектов хозяйствования, функционирующих в регионе, а также интересы проживающего населения. В конечном итоге результатом реализации данного проекта станет создание практически с нуля новой отрасли экономики региона – химической (в части производства новых продуктов, включая стратегические и конструкционные материалы, для высокотехнологичных отраслей), что в дальнейшем определит переход от сырьевой экономики региона к инновационной.

В качестве первоочередного мероприятия по созданию и развитию КХТК будет создание гидрометаллургического производства, в рамках которого будут перерабатываться различные, в первую очередь непрофильные, продукты и отходы горно-промышленных предприятий. Первым этапом может стать производство дефицитной титансодержащей продукции на основе промышленной переработки сфенового и титаномагнетитового концентратов, получаемых из текущих отходов апатитового производства Хибинских месторождений, так как производство данных концентратов не требует затрат на добычу руды и ее подготовку к непосредственному обогащению.

Дальнейшее расширение кластера предполагает постепенное вовлечение в переработку новых видов сырья, что значительно расширит ассортимент выпускаемой продукции и позволит создать новые производства, в том числе малые.

Конечное производство новых современных материалов планируется на малых предприятиях инновационного центра при КНЦ РАН по технологиям, не имеющим аналогов в отечественной и мировой практике. Все разработки защищены патентами РФ. Наличие в регионе Технопарка Апатиты, Регионального центра трансфера технологий, КНЦ РАН и вузов, возможность интеграции химического комплекса с действующими структурами, включая горнодобывающие комбинаты, являются залогом осуществимости создания Кольского химико-технологического кластера. При этом развитие кластера основано на формировании экономически выгодных для участников кластера взаимодействий при минимальной исключительно стимулирующей роли государства.

Региону необходима стратегия инновационного развития, способная решать задачи перспективного конкурентоспособного развития производственного комплекса области. Такая стратегия развития КХТК учитывает следующие основные направления:

- модернизация традиционных отраслей, направленная на выпуск конечной продукции высокой степени переработки (обработки);
- структурные преобразования в промышленности области, направленные на развитие новых перспективных направлений (химическое производство, производство новых материалов, металлургия и пр.);
- развитие новых наукоемких производств, в том числе в сфере малого и среднего бизнеса.

Как показывает опыт развитых государств, активная промышленная политика решает две задачи: во-первых, конъюнктурная модернизация экономики путем решения ее самых острых текущих проблем и стимулирование экономического роста, во-вторых, определение долговременной стратегии экономического развития региона.

Первые шаги в создании КХТК сделаны. Создано малое инновационное предприятие на базе КНЦ РАН и ООО «Северо-Западный научно-производственный и туристический центр «Социум»» на основании 217-ФЗ. Развитие производственной инфраструктуры КХТК в настоящее время продолжается. Дополнительные возможности возникают за счет более эффективного использования имеющихся опытных производств КНЦ РАН и горно-обогатительных предприятий региона – «Апатит», «Ковдорский ГОК», «Кольская ГМК». Важно использование имеющегося научно-производственного потенциала региона по согласованным программам его инновационного развития не только в интересах бизнеса, но и, главным образом, жителей региона. Создание и развитие КХТК поддерживается и Правительством Мурманской области.

В письме экс-губернатора Мурманской области Ю.А. Евдокимова к членам Президиума КНЦ РАН от 15.03.2015 он пишет: «Я очень рад тому, что этот план (речь идет о создании КХТК. – *Примечание мое*) уже реализуется и предлагаю присвоить имя академика Владимира Трофимовича Калининкова – Кольскому химико-технологическому кластеру. Очень правильная мысль».

## Литература

1. Академик Владимир Трофимович Калининков – 75 лет // УРАН ИХТРЭМС КНЦ РАН. Апатиты, 2010. 41 с.
2. Калининков В.Т., Николаев А.И., Виноградов А.Н. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова // Цветные металлы Сибири: сб. докл. Первого междунар. конгр. в составе XV Междунар. конф.-выставки «Алюминий Сибири», III Конф. «Металлургия цветных и редких металлов», V Симпозиума «Золото Сибири» (Красноярск, 8 октября 2009 г.): сб. докл. Красноярск, 2009. С. 339-343.

## Сведения об авторе

### **Николаев Анатолий Иванович,**

д.т.н., член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

### **Nikolaev Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc., (Engineering), Corresponding Member of the RAS, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

## **ВКЛАД АКАДЕМИКА В.Т. КАЛИННИКОВА В РАЗВИТИЕ ИНТЕГРАЦИИ НАУКИ И ПРОИЗВОДСТВА**

**В.А.Маслобоев**

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

В работе показан неоценимый вклад академика В.Т. Калининкова в развитие интеграции науки и производства за период его работы в должности директора Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (1981-2015 гг.). Показана его лидирующая роль в области создания научных основ комплексной экологически безопасной переработки природного, техногенного сырья и горнопромышленных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, и новых высокоэффективных материалов. Эти исследования положены в основу создания Кольского химико-технологического кластера, призванного обеспечить стратегические отрасли экономики РФ «критическими материалами».

### **Ключевые слова:**

*комплексная переработка минерального сырья, гидрометаллургия редких металлов, функциональные материалы.*

## **CONTRIBUTION OF ACADEMICIAN V.T. KALINNIKOV INTO THE DEVELOPMENT OF INTEGRATION OF SCIENCE AND INDUSTRIES**

**V.A.Masloboev**

*Institute of Industrial Ecology Problems in the North of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### **Abstract**

This paper shows the invaluable contribution of Academician V.T. Kalinnikov into the development of the integration of science and industry for the period of his work as a director of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (1981-2015). It shows his leading role in the development of scientific bases of integrated environmentally friendly processing of natural, technogenic materials and mining waste containing rare, precious and non-ferrous metals, and new high-performance materials. These studies are the basis for the creation of the Kola Chemical Technology Cluster, designed to ensure the strategic sectors of the Russian economy by "critical materials".

### **Keywords:**

*complex mineral processing, hydrometallurgy of rare metals, functional materials.*

Основной целью Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН) было и остается проведение фундаментальных научных исследований и прикладных разработок в области создания научных основ комплексной экологически безопасной переработки природного, техногенного сырья и горнопромышленных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, и новых высокоэффективных материалов. Первыми объектами исследований стали концентраты лопарита, перовскита, сфена, эвдиалита, поллуцита, сподумена, кианита как источники редких металлов и других соединений. Владимир Трофимович Калининков стал в 1981 г, четвертым по счету директором Института, и именно ему принадлежит инициатива широкого и системного сотрудничества с промышленными предприятиями не только Кольского полуострова, но и других регионов необъятного тогда Советского Союза.

Академиком В.Т. Калининковым за годы работы в ИХТРЭМС КНЦ РАН (1981-2015 гг.) была создана научная школа, разрабатывающая теоретические основы комплексной экологически безопасной переработки природного, техногенного сырья и горнопромышленных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы и синтеза на их основе новых высокоэффективных материалов. В частности, были выполнены исследования по химии и технологии нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья, включающего лопарит, перовскит, сфен, титаномагнетит, нефелин, рихоррит и сыннырит. На основе этих исследований созданы основы гидрометаллургических технологий комплексных руд титана, ниобия, циркония, иттрия, алюминия, редких земель, открывающие возможности освоения уникальных месторождений Кольского полуострова. Эти исследования положены в основу создания Кольского химико-технологического кластера (КХТК), призванного обеспечить стратегические отрасли экономики РФ «критическими материалами».

При разработке научных основ технологии комплексного сырья необходимо принимать во внимание особенность, усугубляющую проблему многокомпонентности сырья, а именно высокую нестабильность конъюнктуры на потребительском рынке редких металлов и их соединений, что должно предопределять необходимость создания легко перенастраиваемых, гибких технологических линий.



Научно-технологический задел для формирования КХТК, созданный в ИХТРЭМС под руководством академика В.Т.Калинникова, включает:

- технологию высокочистых соединений ниобия и тантала;
- фундаментальные основы технологии материалов акусто-оптоэлектроники и нелинейной оптики;
- получение кристаллов ниобата лития, обладающих повышенной стойкостью к лазерному излучению;
- высокочистые танталовые конденсаторные порошки;
- технологию диоксида циркония особой чистоты;
- технологию пиррофорных циркониевых порошков для специальных отраслей техники;
- технологию цезия иодистого особой чистоты гранулированного для производства сцинтилляционных монокристаллов;
- электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах с получением порошков и покрытий с требуемыми свойствами;
- композиционные материалы с высоким содержанием легирующих компонентов для транспортировки и хранения радиоактивных материалов;
- схемы обогащения комплексного сырья для производства стратегических материалов;
- базовый пакет технологических схем переработки многокомпонентного титанового и редкометаллического сырья переменного состава.

Основу КХТК составляют сырьевая база и малоотходные технологии производства и переработки сырья. КХТК для региона и страны это не просто набор технологий в одном месте из местного сырья, а реализуемая модель перехода от сырьевой экономики к инновационной. Создание кластера предполагает организацию производства широкой номенклатуры продуктов, включающих импортозамещающие, стратегические и конструкционные материалы, обеспечивающие нашу национальную безопасность.

Под руководством В.Т. Калинникова разработана и внедрена в промышленное производство (построен завод радиоматериалов в г.Апатиты) наиболее совершенная из известных в мире технология материалов для опто- и акустоэлектроники на основе ниобата и танталата лития, включающая экстракционную очистку ниобия и тантала, синтез шихты, рост монокристаллов, получение пьезопластин и регенерацию отходов. В 1983 г. Министерством промышленности средств связи (МПСС) СССР было принято решение о строительстве в г. Апатиты завода спец. материалов радиоэлектроники и создании Кольского филиала научно-исследовательского института коммутационной техники Ленинградского научно-производственного объединения (КФ НИИКТ ЛНПО) «Северная Заря».

Проектирование завода осуществлялось Ленинградским институтом «ГосНИИпроект» МПСС СССР по технологическим регламентам ИХТРЭМС КНЦ РАН. Основная цель создания производства – обеспечение экономики СССР новыми акусто-сегнетоэлектрическими материалами (пластинами ниобата и танталата лития). В процессе проектирования и строительства предприятия были созданы уникальные для того времени виды оборудования: ростовые машины РУМО, изготовленные на болгарском предприятии «Оптические технологии» в г. Пловдиве, станки для обработки кристаллов (резки, шлифовки, полировки, термообработки). К сожалению, с распадом СССР проект не был реализован, недостроенное предприятие было приватизировано, а новые владельцы не смогли завершить строительство и запустить производство монокристаллов и изделий из них. Но потенциал предприятия сохранялся еще долгие годы, достаточно упомянуть ускоренное освоение технологии производства сцинтилляторов на основе монокристаллов вольфрамата свинца в рамках программы «Алиса» для Большого адронного коллайдера. ALICE (*A Large Ion Collider Experiment*) – одна из шести экспериментальных установок, сооруженных на Большом адронном коллайдере в CERN. Она оптимизирована для изучения столкновений тяжелых ионов, в частности, столкновений ядер Pb-Pb при энергии в системе центра масс 2.76 ТэВ на нуклон. Согласно проведенным на ALICE измерениям, температуры и плотности энергии возникающей при этом ядерной материи оказалось достаточной для рождения кварк-глюонной плазмы.

С 1985 по 2015 гг. В.Т. Калинников являлся Председателем Президиума Кольского научного центра РАН. За этот период была существенно расширена экспериментальная база для химико-технологических исследований: организованы Инженерный центр порошковой металлургии, опытное производство материалов для опто- и акустоэлектроники, опытный цех гидрометаллургических технологий. В дополнение к химико-металлургическому комплексу в составе КНЦ РАН организованы Институт промышленной экологии Севера и Институт информатики и математического моделирования технологических процессов, что обеспечило комплексное и всестороннее исследование проблем модернизации технологической базы индустриальной сферы Евро-Арктического региона с учетом требований национальной концепции устойчивого развития.

Совместно с Государственным институтом азотной промышленности и ОАО «Апатит» разработана и проверена в опытно-промышленном масштабе азотно-плазмохимическая технология переработки нефелинового концентрата и непосредственно нефелинсодержащих отходов апатитового производства. Впервые были найдены режимы одностадийного кислотного разложения нефелина с получением фильтруемых кремнеземных остатков. Разработана технология термической переработки смеси азотнокислых солей с получением алюминатных спеков. Отработана технология безотходной переработки спеков на глинозем, соду, калийную селитру, фосфорно-калийные удобрения и аморфный кремнезем. Установлены новые перспективные области применения продуктов, в том числе при разработке взрывчатых веществ (ВВ) «Гранулит-АК» и «Нитранит», которые допущены Госгортехнадзором России для использования на горнодобывающих предприятиях страны.

Под научным руководством В.Т. Калинникова осуществлялась модернизация технологической базы горно-металлургических предприятий Кольского региона. Разработана и реализована в промышленном масштабе технология гидрометаллургической переработки хибинских нефелинов с получением коагулянтов-

флокулянтов, аморфного кремнезема и компонентов взрывчатых веществ нового типа. Последняя разработка отмечена Премией Правительства РФ в области науки и техники за 1997 г. На основе экстракционной технологии, разработанной в институте, на комбинате «Североникель» Кольской горно-металлургической компании в 1999 г. организовано производство солей кобальта, освоение технологий производства электролитической меди и регенерации серной кислоты.

Отметим ряд внедренных или находящихся на стадии внедрения работ, инициированных академиком В.Т. Калининковым и выполненных ИХТРЭМС с участием других институтов КНЦ РАН на промышленных предприятиях:

технология алюмокремниевого коагулянта-флокулянта из нефелина для очистки природных, сточных и сбросных вод (ОАО «Апатит», г.Кировск; ОПЗ «Минудобрения», ОАО «Карельский окатыш», г. Костомукша); технология взрывчатых веществ (Акватол Т-20ГК, Гранулит-АК и Нитранит) (ОАО «Апатит», г.Кировск);

технология циркониевого порошка (ПО «Маяк», г.Саров); схемы и технологические режимы переработки отходов бадделеитового производства (ОАО «Ковдорский ГОК», г.Ковдор);

кислотная технология сфенового концентрата с получением сорбентов и пигментов (ОАО «Апатит», г.Кировск); организация производства особо чистого кобальта (ОАО «Кольская ГМК», г.Мончегорск);

технология очистки никелевых рафинатов цеха электролиза никеля от свинца с использованием метода электролиза (ОАО «Кольская ГМК»);

экстракционная переработка некондиционных растворов производства меди с очисткой от цинка (ОАО «Кольская ГМК», г.Мончегорск);

выделение осмия из отработанной анионообменной смолы путем гидротермальной обработки (ОАО «Кольская ГМК», г.Мончегорск);

технологии сварочных материалов на основе минеральных концентратов и продуктов их переработки (ЦНИИ КМ «Прометей», ОАО «ПО «Севмаш»; г.Северодвинск, ОАО «Апатит», г.Кировск; ОАО «СМЗ», г. Соликамск);

технология титанофосфатного сорбента из сфенового концентрата (ОАО «Апатит»).

#### **Сведения об авторе**

**Маслобоев Владимир Алексеевич,**

д.т.н., Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, masloboev@ksc.ru

**Masloboev Vladimir Alexeevith,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Industrial Ecology Problems in the North of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, masloboev@ksc.ru

УДК 535:361:456.34.882

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЙ- И ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, О.В. Макарова, О.Б. Щербина, Н.А. Теплякова, В.Т.Калинников**

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

#### **Аннотация**

Исследованы получение и физические свойства ниобий и танталсодержащих функциональных и конструкционных микро- и наноструктурных керамических и монокристаллических материалов. При этом проведено комплексное исследование легированных лантаноидами активно-нелинейных кристаллов ниобата лития, которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В качестве сред, наиболее перспективных для эффективных нелинейных преобразований оптического излучения, рассмотрены сегнетоэлектрические кристаллы с регулярной доменной структурой (РДС). Особое внимание уделено формированию регулярных доменных структур в легированных и номинально чистых кристаллах ниобата и танталата лития методами доменной инженерии. В рамках поиска новых стойких к оптическому повреждению материалов путем их легирования нефоторефрактивными примесями исследовано получение и свойства серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , легированных в широком диапазоне концентраций легирующей добавки. Впервые создана научная база для создания нового коммерческого оптического материала на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Произведена сравнительная оценка радиационной стойкости номинально чистых и легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами кристаллов ниобата лития. Во всех случаях свойства исследуемых твердотельных материалов рассматривались в тесной связи с их вторичной микро- и наноструктурой.

#### **Ключевые слова:**

*кристаллы ниобата и танталата лития, микро- и наноструктура, получение и физические свойства, керамика*

# PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF NIOBIUM- AND TANTALUM-CONTAINING FUNCTIONAL AND STRUCTURAL MICRO- AND NANOSTRUCTURED CERAMICS AND SINGLE CRYSTAL MATERIALS

*M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, I.V. Biryukova, I.N. Efremov, O.V. Makarova, O.B. Scherbina, N.A. Teplyakova, V.T. Kalinnikov*

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

## Abstract

Physical properties and obtaining were investigated for functional and structural materials containing niobium and tantalum and based on nanostructure ceramics and single crystals. Complex research of lanthanide-doped actively nonlinear lithium niobate single crystals, was carried out. The crystals combine active laser properties and optically nonlinear properties of the host matrix. Ferroelectric crystals with regular domain structure (RDS) have been considered as the most perspective media for the effective nonlinear transformation of optical radiation. Special attention is paid to the process of forming of RDS in doped and pure lithium and tantalum niobates by the means of domain engineering. As a part of the search for new optical damage resistant materials by their doping by non-photorefractive impurities we have investigated obtaining and properties of the series of  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  crystals doped in the wide range of concentrations. The scientific base for creation of a new commercial optical material based on  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  single crystals was developed for the first time. The comparative evaluation of radiation resistance was carried out for pure, doped by rare earth elements and alkaline earth lithium niobate crystals. In all cases properties of the researched solid materials have been investigated in the view of their micro- and nanostructure.

## Keywords:

*lithium niobate and tantalate single crystals, micro- and nanostructure, obtaining and physical properties, ceramics.*

Функционирование аппаратуры, реализующей современные оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии, во многом связано с кристаллами ниобата лития. Они широко используются в сотовой связи, интегральной оптике, для сверхбыстрого Интернета и имеют целый ряд чисто оптических применений (генерация оптических гармоник, параметрическая генерация, электрооптика) и т.д. Мировой рынок кристаллов ниобата лития составляет около 260 т в год или 13 млрд долл. США, причем в России их продается около 2500 кг в изделиях. Современные оптические модуляторы повышенного качества из кристаллов ниобата лития обеспечивают передачу информации по одному оптоволокну со скоростью от 8 до 350 Гбит/сек. Согласно исследованиям Business Communications Co Inc., мировой рынок кристаллов ниобата лития достигнет 17 млрд долл. США в 2016 г. Основным потребителем этого кристалла являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования. Производители подобного оборудования нуждаются в совершенных оптических материалах с контролируруемыми оптическими свойствами. Наличие конкуренции на мировом рынке выдвигает высокие требования к оптическому качеству кристаллов. Рынок кристаллов конгруэнтного состава насыщен и формируется, в основном, спросом, а не предложением. Рынок же кристаллов для оптических приложений быстро растет и меняется. Пока он формируется, в основном, предложением, а не спросом. Поэтому чрезвычайно важными и актуальными являются исследования физических свойств и процессов получения новых оптических материалов на базе монокристаллов ниобата и танталата лития.

Так, в настоящее время особый интерес вызывают легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы, которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В таких кристаллах возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты [1, 2]. В качестве сред, наиболее перспективных для эффективных нелинейных преобразований, можно выделить сегнетоэлектрические кристаллы с регулярной доменной структурой (РДС). В таких кристаллах снимаются ограничения на поляризацию взаимодействующих волн, а следовательно, возможна реализация квазисинхронизма в любом направлении относительно оптических осей кристалла [1, 2].

Существование доменной структуры в сегнетоэлектриках открывает уникальные возможности управления важными для применения характеристиками кристаллов – пьезо- и пьезоэлектрическими, нелинейно-оптическими и диэлектрическими, за счет создания микро- и нанодоменной структуры с необходимыми параметрами. Новая прикладная отрасль физики и технологии сегнетоэлектриков – доменная инженерия, занимающаяся разработкой методов создания в сегнетоэлектрических материалах доменных структур с контролируемой геометрией, получила стремительное развитие в течение последних 15 лет. Среди задач доменной инженерии выделяют создание периодических доменных структур в нелинейно-оптических материалах для построения эффективных преобразователей частоты когерентного оптического излучения [3], а также создание полностью оптических интегральных схем с модуляторами, мультиплексорами и преобразователями частоты на одном кристалле. Новейший этап развития доменной инженерии в сегнетоэлектриках связан с преодолением микронного барьера и созданием доменных структур с периодами в субмикронном и нанометровом диапазоне. Решение этой проблемы позволит изготавливать принципиально

новый класс электрооптических и нелинейно-оптических устройств [4]. На данный момент в ниобате лития удается создавать доменные структуры только с периодами, превышающими единицы микрон. Для достижения субмикронных периодов необходимо развитие новых методов, основанных на переключении в сильнонерасбалансированных условиях, при этом принципиальную роль играют эффекты коррелированного зародышеобразования и самоорганизованного формирования микро- и нанодоменных структур, имеющих квазирегулярную или самоподобную геометрию. РДС с периодом от единиц до нескольких десятков микрон в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  можно получить либо в процессе выращивания кристаллов, либо в процессе послеростовой обработки. В случае послеростовой обработки РДС в кристаллах ниобата лития формируется путем приложения реверсивного электрического поля, сканирования электронным пучком, методом лазерного нагрева или методом, основанным на эффекте самопроизвольного обратного переключения. Эти методы позволяют создавать доменные структуры с периодами до 1-4 мкм. Получение образцов с РДС большого объема возможно на основе вращательных полос роста в процессе выращивания методом Чохральского кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных редкоземельными и другими (как правило, трехвалентными) элементами.

Нами были выращены серии кристаллов ниобата лития, легированных РЗЭ в широком интервале концентраций легирующей добавки. Было показано, что в нестабильных условиях роста в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ :РЗЭ образуются микронные регулярные доменные структуры (РДС) с изменяемым или стабильным шагом и периодические наноразмерные структуры с шагом от 10 до 100 нм. В катионной подрешетке легированного РЗЭ кристалла ниобата лития формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов с шагом в несколько периодов трансляции. Технологические режимы выращивания легированных монокристаллов подбирали таким образом, что были получены монокристаллы ниобата лития с дефектами в виде регулярного неоднородного распределения примеси и, соответственно, с РДС, шаг которой определялся соотношением скоростей вытягивания и вращения кристалла. Эти РДС были получены благодаря:

- тщательной и длительной подготовке расплава перед затравливанием (подготовка расплава с перегревом и оптимальной выдержкой для исключения неконтролируемых градиентов концентраций примеси в расплаве);
- асимметричному тепловому полю при наличии существенного градиента над расплавом ( $4-6 \text{ K}\cdot\text{мм}^{-1}$ );
- оптимально подобранным скоростям вращения и вытягивания (достаточно высокая начальная скорость вытягивания на конусе и монотонно снижаемая скорость вытягивания при выращивании цилиндра були; постоянная скорость вращения при выращивании цилиндрической части кристалла);
- использованию периодических изменений мощности ВЧ-генератора, обеспечивающих кратковременные периодические изменения температуры вблизи границы кристалл – расплав.

Такой подход к управлению процессом кристаллизации позволяет поддерживать необходимое постоянное изменение конвективных потоков в расплаве, создавая периодическую неоднородность распределения примеси за счет регулярного изменения скорости роста на границе раздела фаз.

Методом атомно-силовой микроскопии в кристаллах ниобата лития, легированных РЗЭ, на отрицательных доменных стенках домена РДС после травления регистрируются периодические наноразмерные структуры с шагом от  $\sim 10$  до 100 нм. Причем периодическое разбиение происходит как в направлении параллельном, так и в направлении перпендикулярном полярной оси кристалла и, вероятно, не ограничивается областью масштабов 10-100 нм, которую позволяют исследовать использованные нами аппаратура и методы атомно-силовой микроскопии. Очевидно, что образование таких периодических наноструктур так прямо не связано с ростовыми процессами, как это имеет место для РДС, формирующихся на основе вращательных полос роста. По-видимому, появление подобных структур обусловлено упорядочением кластеров, образующихся на основе комплексов собственных и примесных дефектов при кристаллизации в нестационарных тепловых условиях. Такие структуры, конечно, не являются доменными в общепринятом смысле. Но границы между их отдельными элементами обладают зарядом в неравновесных условиях (например, в условиях травления или нагрева кристалла). В противном случае они не проявились бы в процессе травления. Как показывают модельные расчеты, кластеры в структуре ниобата лития могут формироваться вблизи собственных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и образовывать упорядоченные подрешетки размерами несколько периодов трансляции, т.е. шагом 1-2 нм. В кластерах и пограничных областях, как правило, происходит изменение локальной симметрии катионов в октаэдрах, что может быть причиной активности «лишних» линий в спектрах КРС. Таким образом, в легированных лантаноидами монокристаллах ниобата лития, выращенных в условиях далеких от термодинамического равновесия, наряду с регистрируемыми методами оптической и атомно-силовой микроскопии периодическими микро- и наноструктурами в области масштабов  $\sim 10 \text{ нм} - 10 \text{ мкм}$ , могут, по-видимому, формироваться упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом 1-2 нм. Было показано, что наличие в монокристалле совокупности периодических микро- и наноструктур приводит к весьма существенному изменению его физических характеристик в практически значимой области температур (290-400 К). Это однозначно было показано нами при исследовании электрофизических характеристик монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ([Gd]=0.44 мас. %). Было установлено, что аномалии различных физических характеристик в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ :РЗЭ в диапазоне температур  $\sim 290-400 \text{ K}$  существенно зависят от исходного состояния микро- и нанодоменной структуры, а конкретные величины наблюдаемых аномалий и кинетика происходящих процессов определяются реальной структурой образцов, изменяющейся с температурой.

Формирование РДС в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с помощью прямого электронно-лучевого облучения по сравнению с другими методами в целом ряде случаев является перспективным способом создания структур микронных и субмикронных периодов. В этом случае для формирования доменов не требуется использования специальных масок и особых покрытий, электронный луч легко управляется и перемещается по поверхности, что делает этот метод весьма гибким при изменении дизайна и параметров формируемой структуры. Нанометровые параметры диаметра электронного луча предполагают перспективность данного метода для формирования доменных структур не только микронных, но и субмикронных периодов, используемых для преобразования излучения в режиме фазового квазисинхронизма. Нами исследованы возможности электронно-лучевой записи РДС в стехиометрических и конгруэнтных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . Изучалось переключение под электронным лучом в монокристаллах ниобата и танталата лития стехиометрического состава, выращенных из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , из расплава конгруэнтного состава в присутствии флюса  $\text{K}_2\text{O}$  (*high temperature top seeded solution growth*, НТТССГ), кристаллов, модифицированных методом VTE, а также серии кристаллов. В результате проведенных исследований, несмотря на некоторое различие в формировании индивидуальных доменов, для разных типов кристаллов найдены условия рисования электронным лучом РДС в достаточно толстых образцах. При толщине образцов в 0.75 mm наименьший период созданных РДС был равен  $\sim 5.3 \mu\text{m}$ .

Ряд приложений оптических устройств на основе кристаллов ниобата лития предполагает их эксплуатацию в условиях воздействия ионизирующего излучения (ИИ). В связи с этим актуально произвести сравнительную оценку радиационной стойкости номинально чистых и легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами кристаллов ниобата лития. Интенсивное дефектообразование в кристаллах может происходить под действием ИИ. Возникающие при этом атомарные и электронные структурные несовершенства кристаллической решетки во многом определяют свойства кристаллов. Возникновение центров окраски, вносящих вклад в оптическое поглощение, – одно из наиболее ярких проявлений образования дефектов в кристаллах. Центры окраски образуются при захвате носителей заряда собственными и примесными дефектами решетки. Способом создания как точечных, так и электронных дефектов в неравновесной концентрации является облучение кристаллов частицами и фотонами высоких энергий. При этом в кристаллах возникают электронные возбуждения широкого диапазона энергий и времен жизни. Высокоэнергетические возбуждения распадаются на простейшие стабильные возбуждения типа электронно-дырочных пар и экситонов. Происходит перераспределение электронной плотности между высоко- и низкоэнергетическими подуровнями в запрещенной зоне, что, в частности, приводит к радиационному окрашиванию кристаллов [5]. В монокристаллах ниобата лития  $\gamma$ -излучение приводит к окрашиванию кристаллов, увеличению фоторефрактивной чувствительности, изменению оптического поглощения. Причем при легировании кристаллов могут существенно изменяться его оптические свойства, например, чувствительность к повреждению не только лазерным, но и ИИ. Нами установлены особенности оптических характеристик  $\gamma$ -облученных кристаллов ниобата лития в зависимости от дозы облучения, температурного отжига образца. Различия в способах обесцвечивания  $\gamma$ -облученных и отожженных в вакууме номинально чистых монокристаллов ниобата лития позволило уточнить механизмы образования точечных и электронных дефектов и предложить модель происходящих при  $\gamma$ -облучении процессов. Показано, что изменение оптического пропускания легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при  $\gamma$ -облучении существенно зависит как от типа легирующей добавки, так и от ее концентрации. Причем радиационная стойкость легированных кристаллов может быть и существенно выше, и существенно ниже, чем у номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Наибольшую радиационную стойкость (из исследованных образцов) показали кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.26 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.43 мас. %) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %), в которых под воздействием  $\gamma$ -облучения (доза  $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ kGy}$ ) оптическое пропускание практически не изменяется ( $\leq 2\%$ ).

Активный поиск новых стойких к оптическому повреждению материалов путем их легирования нефоторефрактивными примесями является одной из актуальнейших задач оптического материаловедения. В последние годы наибольший интерес вызывают исследования, посвященные получению и свойствам монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Влияние легирующего элемента на свойства монокристаллов ниобата лития часто носит скачкообразный характер. Такой вид концентрационной зависимости свойство получил название «концентрационный порог». Причем в общем случае в легированных кристаллах ниобата лития может быть несколько концентрационных порогов, в области которых характеристики расплава и выращенных из него кристаллов могут испытывать аномальное поведение. Нами выполнены исследования концентрационных условий кристаллизации кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в области концентраций  $\text{ZnO}$  в расплаве  $\sim 4.0\text{--}9.0$  мол. % с шагом  $\sim 1$  мол. %, а вблизи «пороговой» концентрации  $\sim 6.8$  мол. % с шагом  $\sim 0.1$  мол. % для определения условий выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с высокой степенью оптической и композиционной однородности. Для этого была разработана методика оценки поведения примеси в сложной системе расплав – примесь – кристалл с неизвестной диаграммой состояния и неизвестными физико-химическими параметрами расплава. Методика реализуется при выращивании из одного тигля, т.е. в одном технологическом цикле, серии легированных кристаллов с разной концентрацией примеси. Стойкость к оптическому повреждению и оптическая однородность оценивались с использованием метода исследования фоторефрактивного рассеяния света (ФРПС) и метода лазерной коноскопии. В результате проведения исследований показано, что область концентраций  $\sim 4\text{--}6.8$  мол. %  $\text{ZnO}$  благоприятна для получения композиционно и оптически однородных бездефектных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , обладающих высокой стойкостью к оптическому повреждению. В наибольшей степени вышесказанное относится к кристаллу  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенному из расплава с концентрацией  $[\text{ZnO}] = 6.12$  мол. %. При концентрации  $[\text{ZnO}] > 6.8$  мол. %, если кристаллизуется  $\geq 20\%$  расплава, вырастают дефектные кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ,

содержащие две различные кристаллические фазы:  $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ . Определены пороговые концентрации примеси, соответствующие существенному изменению условий образования кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ : ~5.4 и 6.80 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве. Таким образом, впервые создана научная база для создания нового коммерческого оптического материала на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ .

На примере керамических пентаоксидов тантала и ниобия исследовано влияние обработки концентрированным световым потоком на механические, спектральные свойства и термостойкость в широкой области температур. Рассмотрены физико-химические аспекты, обуславливающие создание новых слоистых керамических материалов и контейнеров для термохимической обработки высокочистых соединений, обладающих высокой стойкостью к тепловым ударам. Математическое моделирование распределения напряжений в слоистом керамическом материале с основой из кварцевой керамики и двухсторонним защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала) показало, что разделение основы на фрагменты (уменьшение площади непрерывной границы между слоями) и сглаживание острых углов фрагментов приводят к снижению напряжений на границе раздела между основой и покрытием. Установлено, что только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия концентрированным световым потоком с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры пентаоксида ниобия (тантала), демпфирующее тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия) имеет синергетический эффект и позволяет создавать керамические материалы и контейнеры с высокой стойкостью к тепловым ударам.

### Литература

1. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 512 с.
2. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика. М.: МГУ, 2004. 656 с.
3. Rosenman G., Skliar A., Arie A. Ferroelectric domain engineering for quasi-phase-matched nonlinear optical devices // *Ferroelectrics Review*. 1999. Vol. 1. P. 263-326.
4. Shur V.Ya. Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics // *Advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials – Synthesis, characterization & applications* / ed. by Z.G. Ye. Woodhead Publishing Ltd., 2008. P. 622-669.
5. Парфинович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1977. 208 с.

### Сведения об авторах

**Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

**Сандлер Владимир Абрамович,**

к.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, sandler@chemy.kolasc.net.ru

**Сидоров Николай Васильевич,**

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

**Бирюкова Ирина Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Granatira@mail.ru

**Ефремов Илья Николаевич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, efremov\_in@chemy.kolasc.net.ru

**Макарова Ольга Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, makarova@chemy.kolasc.net.ru

**Щербина Ольга Борисовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

**Теплякова Наталья Александровна,**

к.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru

**Palatnikov Mikhail Nikolayevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

**Sandler Vladimir Abramovich,**

PhD (Physics and Mathematics), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sandler@chemy.kolasc.net.ru

**Sidorov Nikolay Vasilyevich,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemistry.kolasc.net.ru

**Biryukova Irina Viktorovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Granatira@mail.ru

**Efremov Iliya Nikolaevich,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov\_in@chemistry.kolasc.net.ru

**Makarova Olga Victorovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS Apatity, Russia, makarova@chemistry.kolasc.net.ru

**Scherbina Olga Borisovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, shcherbina@chemistry.kolasc.net.ru

**Tepliyakova Natalya Alexandrovna,**

PhD (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tepl\_na@chemistry.kolasc.net.ru

УДК 66.011:546.28

## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.И. Холькин, Л.В. Акатьева**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

**Аннотация**

Для процессов переработки минерального, техногенного и другого сырья и создания неорганических и композиционных материалов предложена семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов: «сырье – технология – состав – структура – дисперсность – свойство – применение». На основе предложенной методики проведен анализ результатов цикла исследований по переработке кальций и кремний содержащего сырья. Рассмотрены различные варианты технологических схем в зависимости от свойств сырья; процессы получения гидросиликатов кальция и волластонита, свойства которых зависят от их структуры; влияние дисперсности материалов на их физические свойства, а следовательно, на области применения в качестве функциональных или конструкционных материалов. Получены эффективные сорбенты, твердые экстрагенты, органо-минеральные и керамические пигменты на основе синтетических силикатов кальция и другие материалы.

**Ключевые слова:**

*минеральное сырье, синтетические силикаты кальция, нанопорошки, волокнистая структура, семизвенная формула, прямая и обратная исследовательские задачи, органо-минеральные пигменты, экстракционно-пиролитический метод, композиционные керамические пигменты, гибридные люминофоры, база данных, компьютерное моделирование, веб-приложение.*

## **MODERN RAW MATERIAL RECYCLING PROCESSES FOR CALCIUM SILICATE AND COMPOSITE MATERIALS PRODUCTION**

**A.I. Kholkin, L.V. Akatieva**

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia*

**Abstract**

For processing of mineral, technogeneous and other materials, as well as for inorganic and compositional materials production, the seven-links formula of interaction of different stages and raw materials, intermediate and finished products properties was suggested: "raw materials – techniques – composition – structure – dispersion – property – application". The analysis of the results achieved through a number of research works on the processing of calcium and silicon containing materials, as well as industrial wastes and minable natural materials to check the possibility of the production of higher priced

products of the method in question has been made on the basis of the method. There has been considered different variants of technological schemes depending on properties of raw materials; production of calcium hydrosilicates and wollastonite which are dependant on their structure for properties; the influence of materials dispersion on their physical properties, and, therefore, on the application area to serve as functional and structural materials. On the basis of the synthetic calcium silicate and other materials, effective sorbents, solid leaches, organo-mineral and ceramic pigments have been produced.

**Keywords:**

*mineral raw materials, synthetic calcium silicates, nanopowders, fibrous structure, seven-bar formula, direct and inverse research tasks, organic and mineral pigments, extraction-pyrolytic method, composite ceramic pigments, hybrid phosphors, database, computer modeling, Web application.*

Силикаты кальция различного состава и структуры, благодаря своим физико-химическим, технологическим и эксплуатационным свойствам, находят широкое практическое применение [1, 2]. Порошки с длинноволокнистой (игольчатой) структурой частиц эффективно используются как усиливающие наполнители целого ряда конструкционных материалов: наполненных пластмасс, резин смол (полимерные композиционные материалы), строительной керамики, металлокерамики, фрикционных и антифрикционных материалов [1-4]. В ряде случаев, например при получении биокерамики, целесообразно использование ксонотлитовых и волластонитовых нановолокон [3, 5].

Тонкодисперсные порошки нашли широкое применение в качестве основы при исследовании процессов получения функциональных материалов различного назначения: сорбентов, твердых экстрагентов, композиционных керамических и органо-минеральных пигментов, гибридных люминофоров, красок, фармацевтических составов и др. [6-10]. В этом случае основной задачей при выборе сырья и способов получения гидросиликатов и силикатов кальция является повышение дисперсности порошков вплоть до нанометровых размеров.

Процессы получения синтетических силикатов кальция из имеющихся в наличии разнообразных сырьевых источников исследуются в различных организациях нашей страны. Первые исследования в этом направлении были проведены армянскими учеными [11]. Применение современных методов синтеза силикатов кальция, таких как золь-гель процесс, гидротермально-микроволновой синтез, гидротермальные процессы с применением структурирующих веществ и др., позволяет варьировать в широких пределах свойства целевых продуктов и тем самым обеспечивает их соответствие требованиям для конкретного использования. В случае гидротермальных процессов возможно получение гидросиликатов кальция, что существенно расширяет области применения силикатных материалов.

Разработаны технологические процессы получения силикатов кальция (ксонотлита и волластонита) из техногенного сырья (фосфогипса, кремнегеля), природного сырья (диатомита, мела), промышленных продуктов (силикат-глыбы, хлорида кальция), химических реактивов (хлорида, нитрата и ацетата кальция, силиката натрия, тетраэтоксисилана); установлены химико-технологические параметры основных стадий процессов; разработаны принципиальные технологические схемы, предложены способы утилизации отходов. В случае использования водорастворимого сырья разработаны процессы получения нанопорошков гидросиликатов кальция с применением ПАВ, в частности солей четвертичных аммониевых оснований в качестве структурирующих добавок [6]. Показано, что полученные прекурсоры с размером частиц 30-70 нм могут применяться в качестве сорбентов неорганических солей и органических соединений, а также для получения ТВЭКСов, органо-минеральных пигментов, в качестве наполнителей в полировальных пастах, акриловых красках и др. Полученные образцы тонкодисперсных гидросиликатов кальция и волластонита использованы для получения композиционных керамических пигментов, гибридных люминофоров и других материалов. Показана эффективность применения экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего однородность и заданный состав целевых продуктов, для получения керамических пигментов и люминесцентных материалов на основе силикатов кальция. В частности, разработаны новые комбинированные способы получения керамических синего алюмокобальтоксидного и белого титанового пигментов на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита [6, 7]. Получены и исследованы композиционные люминесцентные материалы, активированные ионами редкоземельных элементов [8].

Исследован процесс получения силикатов кальция из фосфогипса и силикат-глыбы в реакторе с микроволновым разогревом. Получены образцы с волокнистой структурой и с крупными кристаллитами с соотношением длины к диаметру 200 к 1 и более, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров – наполнителей с армирующими свойствами, например, в производстве строительных материалов [3].

В развитие химико-технологических основ процессов совместной переработки различных типов природного и техногенного кальций- и кремнийсодержащего сырья нами сформулированы методологические принципы и получены экспериментальные результаты, позволяющие, с одной стороны, разрабатывать рациональные технологические процессы переработки конкретных видов сырья и определять области применения полученных продуктов, а с другой – осуществлять выбор сырья и технологии переработки для получения материалов с заданными структурой и свойствами. На основе анализа современных методов получения и областей применения силикатов кальция со стехиометрическим соотношением  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$ , равным 1, была предложена семизвенная формула взаимосвязи отдельных стадий и характеристик исходных, промежуточных и конечных продуктов «сырье – технология – состав – структура – дисперсность – свойство – применение» для процессов переработки минерального и техногенного сырья и получения композиционных материалов различного назначения [1, 12].



В качестве прикладного направления использования этой семизвенной формулы как методологической основы процессов переработки сырья и получения неорганических материалов были использованы современные компьютерные технологии для систематизации накопленных сведений, организации быстрого доступа к поиску информации по интересующим вопросам и разработки эффективных процессов получения целевых продуктов с учетом поставленных задач. Впервые была показана возможность применения компьютерного моделирования для создания рациональной технологической схемы переработки кальций- и кремнийсодержащего сырья, создана база данных по получению и применению синтетических силикатов кальция. Для решения задачи формирования структуры технологической схемы получения синтетических силикатов кальция из заранее выбранного сырья или с заранее заданными характеристиками целевого продукта разработано динамическое веб-приложение «Моделирование технологической схемы получения синтетических силикатов кальция» [13] с применением одного из наиболее популярных в настоящее время объектно-ориентированных языков программирования *Ruby* [14, 15].

## Литература

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
2. Волластонит (уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения) / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. М.: Руда и металлы, 2003. 142 с.
3. Получение силикатов кальция с длинноволокнистой (игольчатой) структурой частиц / Л.В. Акатьева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А.И. Холькин // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 11. С. 646-652.
4. Моносиликаты кальция как компоненты композиционных материалов / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.А. Колзунов, А.П. Супонина, К.Н. Галкин // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 3. С. 143-149.
5. Lin K.L., Chang J., Lu J. Synthesis of wollastonite nanowires via hydrothermal microemulsion methods // Materials Letters. 2006. Vol. 60. P. 3007-3010.
6. Получение силикатов кальция с длинноволокнистой (игольчатой) структурой частиц / Л.В. Акатьева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А.И. Холькин // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 11. С. 646-652.
7. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов / Л.В. Акатьева, В.К. Иванов, В.Д. Гладун, А.И. Холькин // Химическая технология. 2013. Т. 14, № 4. С. 199-209.
8. Пат. 2493185 РФ. Способ получения керамического алумокобальтосидного пигмента на основе наноразмерного мезопористого синтетического ксонотлита / Акатьева Л.В., Гладун В.Д., Холькин А.И.; опубл. 20.09.2013.
9. Акатьева Л.В., Козюхин С.А. Люминофоры на основе синтетических силикатов кальция // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 7. С. 392-400.
10. Пат. 2213054 РФ. Способ получения тонкодисперсного силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция / Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В.; опубл. 2003.
11. Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г. Волластонит. Получение и применение // Армянский хим. журнал. 1990. Т. 43, № 5. С. 296-315.
12. Холькин А.И., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 8. С. 449-464.
13. Акатьева Л.В., Калинин В.А. Компьютерное моделирование процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 11. С. 691-697.
14. Руби С., Томас Д., Хэнссон Д. Гибкая разработка веб-приложений в среде Rails. 4-е изд. СПб.: Питер, 2012. 464 с.
15. Фултон Х. Программирование на языке Ruby. 2-е изд. М.: ДМК Пресс, 2007. 688 с.

## Сведения об авторах

### **Холькин Анатолий Иванович,**

академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва, Россия, kholkin@igic.ras.ru

### **Акатьева Лидия Викторовна,**

д.т.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва, Россия, akatieva@mail.ru

### **Kholkin Anatoliy Ivanovich,**

Academician of the RAS, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, kholkin@igic.ras.ru

### **Akatieva Lidiya Victorovna,**

Dr.Sc. (Engineering), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, akatieva@mail.ru

## ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ: ИСТОЧНИКИ, ПОСЛЕДСТВИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ

**И.В. Горынин<sup>1</sup>, А.С.Орыщенко<sup>1</sup>, В.А.Мальшевский<sup>1</sup>, Ю.Д. Брусницын<sup>1</sup>, В.Т. Калинин<sup>2</sup>, А.И. Николаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

В статье рассматриваются технологические аспекты проблемы производства сварочных электродов и флюсов с позиций исключения условий, способствующих образованию флокенов в металле сварных швов конструкционных сталей, инициируемых ионами гидроксильной группы неметаллических включений.

### Ключевые слова:

минеральное сырье, сварочные материалы, требования, гидроксиды, флокены.

## HYDROXYL GROUP IN WELDING CONSUMABLES: SOURCES, EFFECTS AND PROTECTION

**I.V. Gorynin<sup>1</sup>, A.S. Oryshchenko<sup>1</sup>, V.A. Malyshevsky<sup>1</sup>, Yu.D. Brusnitsyn<sup>1</sup>, V.T. Kalinnikov<sup>2</sup>, A.I. Nikolaev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise Central research Institute of Structural Materials "Prometey", St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

The paper considers some engineering aspects in production of welding electrodes and fluxes, namely creating of conditions precluding the formation of flakes in the joint welds of constructional steel, initiated by the hydroxyl group ions of nonmetallic inclusions.

### Keywords:

mineral raw materials, welding materials, requirements, hydroxides, flakes.

Надежность и ресурс работоспособности сварных конструкций во многом связаны с водородной хрупкостью металла сварных швов, которая в значительной степени зависит от присутствия гидроксильных групп в сварочных материалах. Максимальное удаление или полное исключение из сварочного процесса гидроксильных групп является одним из значимых путей повышения качества как электродов, так и сварных конструкций за счет предотвращения образования флокенов в металле шва.

#### 1. Основная идея.

Флокены в сварных швах оцениваются в гипотезах о природе водородной хрупкости [1, 2] как наиболее опасные дефекты, инициируемые скоплением ионов  $(OH)^-$  у некоторых неметаллических включений.

Источником ионов гидроксильных групп в металле шва является сварочная ванна, точнее шлаковый расплав электродных покрытий или флюсов, в которых ионы  $(OH)^-$  входят в состав гидроксидных соединений типа  $Ca(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $AlOOH$ , гидросиликатов  $Ca$  (например, типа тоберморита  $Ca_{10}[(OH)_6/Si_{12}O_{31}] \cdot 8H_2O$  [3, 4]), а также оксогидроксикомплексов  $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ ,  $Na[Al_2O(OH)_6]$  и др. природных или образующихся в результате взаимодействия жидкого стекла с компонентами сварочных материалов).

Таким образом, постоянно действующая цепочка «Выбор сырья и его переработка» – «Замесы компонентов с жидким стеклом» – «Сушка – прокаливание» – «Хранение» – «Зона сварочной дуги и сварочная ванна» – «Металл сварных швов» объединяет процессы, определяющие ресурс, надежность и работоспособность конструкций.

Если в первый реактор «замес» дать смесь слабоактивных или совсем неактивных компонентов, не исключая жидкое стекло как связующий компонент, то в основной реактор сварочных процессов «сварочная ванна» ионы гидроксильной группы в критических количествах не попадают! Не будет и флокенов в металле сварных швов!

Это в идеале, тем не менее эффект должен быть существенным – рабочие характеристики растут! [5, 6] – далеко не всегда! Действующие на предприятиях технологии минуют, не замечая реакций и их продукты, несмотря на то что они уже неоднократно заявляют о своей работе [6].

2. Негативные элементы технологий изготовления сварочных электродов, способствующие образованию гидроксидных соединений.

а) В качестве флегматизаторов при измельчении ферросплавов используется мрамор и плавиковый шпат (5-10% от компонента), проявляющие высокую химическую активность к водным растворам щелочных силикатов при нормальных температурах. К тому же в процессе измельчения они подвергаются интенсивной механохимической активации. Продукты взаимодействия с жидким стеклом –  $Ca(OH)_2$  и  $NaF$ .

В рецептуре покрытий электродов доля мрамора – 35-50 %, плавикового шпата – 15-25%. Это основные поставщики гидроксида кальция и смежных продуктов в сварочную ванну.

б) В 1970-1980-х гг. был осуществлен массовый перевод производства сварочных электродов на натрий-калиевые жидкие стекла пониженной плотности и вязкости, обладающие более высокой реакционной способностью по сравнению с натриевыми растворами.

Выплавка растворимых натриевых силикатов для сварочного производства к настоящему времени резко сократилась.

Применение разбавленных растворов повсеместно переведено и на электроды для сварки конструкционных сталей.

в) В отличие от технологий зарубежных фирм, ориентированных на немедленную тепловую обработку опрессованных электродов в конвейерных печах, отечественные технологии допускают сушку на воздухе (30-35°C) в течение не менее суток. Считается возможной задержка опрессовки на время обеда или отдых по регламенту рабочих смен.

г) Как правило, не выдерживаются установленные сроки пассивации мрамора после тонкого измельчения и отсева.

### 3. Процессы в зоне дуги и в сварочной ванне.

а) По измерениям устойчивости дугового процесса методом «вейвлет-преобразований», может быть забраковано до 40% готовой продукции – сварочных электродов каждой партии.

Подобные контрольные операции могут свидетельствовать не только о наличии гидроксидных соединений в покрытиях электродов, но и о повышенной дискретности распределения металлических компонентов, о допустимости крупных фракций, в том числе и для минеральных компонентов, и, что не менее важно, о недостаточной проработке технологий смешивания.

Взрывной характер выброса крупных капель с конца стержня электрода подтверждает присутствие в покрытии скоплений ионов  $(OH)^-$  различной плотности и дискретности.

б) Плотное покрытие – нестабильный параметр, практически неуправляемый. Для надежного его получения необходимы разбавленные растворы, создающие наиболее тонкие прослойки между зёрнами, но ускоряющие диффузионный процесс транспортировки реагирующих элементов и образование в замесах гидроксидных соединений.

Пемзовидное покрытие позволяет получить более надежное распределение тепла на расплавление стержня и покрытия по всей его толщине. Покрытие расплавляется полностью, что стабилизирует и увеличивает переход легирующих металлов в 1.5-2 раза.

в) Сварочная ванна является основным реактором процесса сварки, в котором завершается окончательное формирование металла сварного шва по химическому составу, структуре, содержанию водорода, по содержанию неметаллических включений и образованию флокенов.

Главное событие в сварочной ванне – перераспределение ионов  $(OH)^-$  в соответствии с силовыми характеристиками катионов металлов (рис.1, 2) [1, 2, 7, 8]. Наибольшее количество ионов гидроксильных групп, вносимых в сварочную ванну с ионами кальция, натрия и калия, может захватываться катионами бора, алюминия, кремния, хрома, ванадия, молибдена, марганца, титана и ниобия.

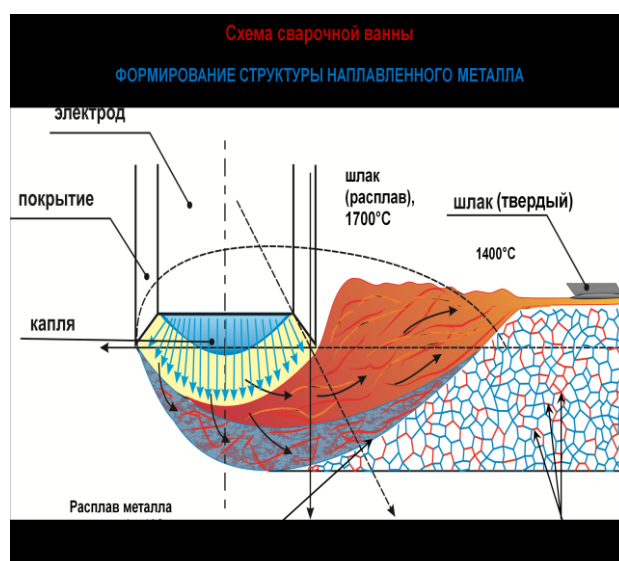


Рис.1. Схема сварочной ванны

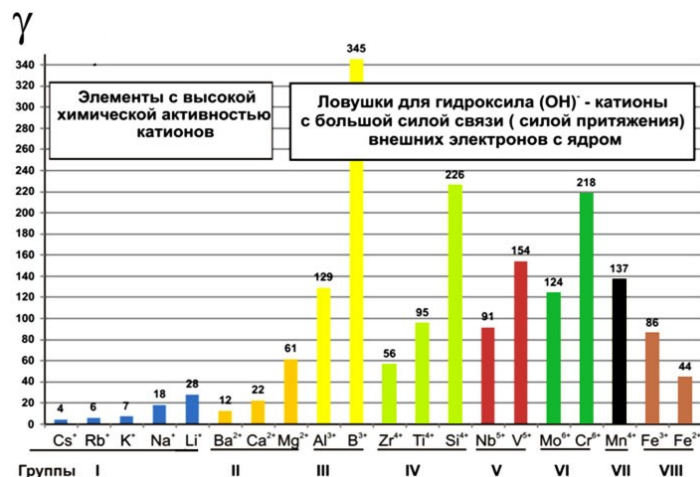


Рис.2. Силовая характеристика катионов [7], наиболее важных для сварочных материалов:

$\gamma r_{orb}^{n+}$  – сила связи внешних электронов с ядром – отношение потенциала ионизации ( $J$ , ЭВ) к радиусу внешней орбитали ( $r_{orb}^{n+}$ , Å), размерность силы –  $e^2/r^2$

Это перераспределение ионов гидроксильной группы подтверждается резко выраженным эффектом ухудшения отделения шлака при наплавке электродами марки ЭА-400/10У (2010-2015 гг.) Однако вопросы еще остались.

В головную часть сварочной ванны попадают из зоны дуги капли металла стержня, расплава покрытия в виде пыли и в виде недоплавленных частиц, новые образования. Эта «куча» должна превратиться за 2-3 секунды (!) в готовый металл шва однородного химического состава с неметаллическими включениями и скоплениями ионов (ОН)<sup>-</sup>, с флокенами и с микротрещинами.

Стихия в сварочной ванне не может гарантировать сохранение стабильности рабочих характеристик металла шва на уровне современных требований.

Очевидно, подходы к технологиям на всех переделах подготовки компонентов и их смесей к формированию покрытия требуют корректировки с ориентацией на современные представления об «однородности», применительно к сварочным материалам, которых, может быть, еще нет.

4. Контрольные испытания при отрицательных температурах для выявления флокенов.

При испытаниях на ударный изгиб при температуре -60°C микротрещина у флокена проявляется в появлении выпадов: значение работы удара  $KU$ , Дж снижается на 30-90% от максимального уровня получаемых значений. Применение в таких случаях правил усреднения недопустимо!

5. Минеральное сырье.

Закончена многолетняя работа по созданию Северо-Западной базы минерального сырья для сварочных материалов. Эта идея предложена В.Т. Калининским и инициативно поддержана И.В. Горыниным.

Итоги работы дали нам новые представления о подходах к сырью и к технологиям изготовления и применения сварочных материалов. Богатейшие природные ресурсы страны остались без внимания, быстро потрачены резервы, разрушены созданные ранее предприятия и потеряны заделы.

Минерально-сырьевая база России для сварочных материалов – это первая проблема. Одновременно реально выполнимой задачей является корректировка технологий подготовки природного и техногенного сырья к непосредственному использованию в составах сварочных материалов.

Имеются проработанные проблемы ближнего порядка, подготовленные к немедленной реализации:

1. Плавиковый шпат. Ввод новых месторождений в эксплуатацию (ОАО «СИБЦВЕТМЕТНИИПРОЕКТ»).
2. Возрождение производства натриевых растворимых силикатов для сварочных материалов.
3. Замена мрамора Коэлинского месторождения на мраморизованные известняки и доломитизированные Никитинского месторождения, ТУ 5716 05907516250-2011.
4. Замена магнезита сырого Саткинского месторождения.
5. Новое минеральное сырье. технологические пробы, испытания:
  - оливин горных пород; базальты оливиновые энстатиты, другие виды горных пород магматического происхождения;
  - окварцованные известняки и доломиты;
  - диоксид титана (анатаз);
  - сфен и его радиоактивность;
  - нефелин, кианит и горные алюминийсодержащие породы;
  - другие калийсодержащие породы (сынныриты).

6. Комплексные компонентные смеси металлического сырья и минерального сырья с использованием опыта порошковой металлургии с целью снижения уровня дискретности, значительного улучшения условий расплавления покрытий и флюсов.

7. Следует отдать предпочтение комплексным компонентам – минеральным сплавам и металлическим сплавам взамен ферросплавов и металлов.

8. Проработка справочных материалов по сырью для строительных целей, огнеупоров, керамики, химических производств с целью установления возможности их использования в сварочном производстве в качестве исходного сырья.

9. Расчетная компьютерная программа «Расчет состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов». Требуется разработка новой версии.

10. Переработка действующих рецептур по назначению. Установление получаемых по новым рецептурам предельных показателей рабочих характеристик металла сварных швов конструкционных сталей.

## **Выводы**

1. Рудиментарность традиционных технологий производства сварочных электродов и флюсов не позволяет использовать их для стабилизации и повышения уровня рабочих характеристик металла сварных швов конструкционных сталей.

2. Реализация проблемы «Убрать флокены» требует пересмотра подходов к выбору сырья, технологий его переработки к использованию с позиций максимально возможного исключения из процесса сварки гидроксильной группы, устранения дискретности компонентов в покрытиях и флюсах, использования методов совместного измельчения и перемешивания в режимах перекачивания, обеспечивающих притертость и минимальную дискретность разнородных компонентов с целью стабилизации условий плавления и равномерного распределения в «сварочной ванне».

3. Следует констатировать, что в сварочном производстве России отсутствует научно-производственный центр по разработке технологий получения, подготовки и применения жидкого стекла в производстве сварочных материалов. Отсутствуют и специализированные по этому профилю педагогические и научные кадры, в том числе подготовленный инженерный персонал.

4. В настоящее время целесообразно создание специализированного НИК по производству и применению связующих на основе растворимых силикатов, по разработке и применению водных растворов щелочных силикатов, новых связующих с повышенным содержанием кремнезема, в том числе типа кремнезелей, связующих для спеченных керамических флюсов.

5. Перестройка производства сварочных материалов в стране требует также пересмотра композиций и перерасчета рецептур промышленных марок сварочных электродов, а также керамических флюсов, разработки новых по наиболее актуальным направлениям их применения.

## **Литература**

1. Металлургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами / И.К. Походня, И.Р. Явдошин, А.П. Пальцевич, В.И. Швачко, А.С. Котельчук; под ред. акад. И.К. Походня. Киев: Наукова думка, 2004. 442 с.
2. Походня И.К., Швачко В.И., Степанюк С.П. Водородные ловушки в сварных швах // Труды ВОМ-2001. Ч. 2. Донецк, 2001. С. 296–298.
3. Турриччани Р. Вопросы химии пуццоланов // Химия цементов. М.: Издательство литературы по строительству, 1969. С. 353–366.
4. Гидросиликаты кальция / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов и др.; под редакцией академика Н.В. Белова. М.: Наука, 1979. 184 с.
5. Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Брусницын Ю.Д. Предотвращение образования гидроксидных соединений в сварочных материалах – основа подходов к решению проблем сварочного производства // Сварка и диагностика. 2014. № 3. С. 54–57.
6. Гидроксидные соединения в покрытиях сварочных электродов / И.В. Горынин, В.А. Малышевский, Ю.Д. Брусницын, В.Т. Калинин, А.И. Николаев, Ю.В. Аввакумов, А.Н. Быков // Вопросы материаловедения. 2013. № 1(73). С. 154–165.
7. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94 с.
8. Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. М.: Машиностроение, 1973. 448 с.

## **Сведения об авторах**

### **Орыщенко Алексей Сергеевич,**

д.т.н., Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», г.Санкт-Петербург, Россия

### **Малышевский Виктор Андреевич,**

д.т.н., Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», г.Санкт-Петербург, Россия, victorm@crism.ru

### **Брусницын Юрий Дмитриевич,**

к.т.н., Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», г.Санкт-Петербург, Россия

**Николаев Анатолий Иванович,**

д.т.н, член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Oryshchenko Aleksey Sergeevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Structural Materials "Prometey", St. Petersburg, Russia

**Malyshevsky Viktor Andreyevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Structural Materials "Prometey", St. Petersburg, Russia, victorm@crism.ru

**Brusnitsyn Yury Dmitrievich,**

PhD (Engineering), Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Structural Materials "Prometey", St. Petersburg, Russia

**Nikolaev Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Corresponding Member of the RAS, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

УДК 621.039.7

## **СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

**В.А. Авраменко, А.М. Егорин, Т.А. Сокольницкая, В.И. Сергиенко**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

### **Аннотация**

Рассмотрено применение сорбционно-реагентных систем в переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) для удаления долгоживущих радионуклидов. Основное внимание уделяется сорбционно-реагентной системе на основе силикатов бария, селективно сорбирующих радионуклиды стронция из растворов, содержащих сульфат-ионы. Представлены данные по практическому применению сорбционно-реагентных систем в промышленной очистке жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду.

### **Ключевые слова:**

*сорбционно-реагентные системы, радионуклиды стронция, жидкие радиоактивные отходы.*

## **REACTIVE SORPTION SYSTEMS FOR TREATMENT OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES**

**V.A. Avramenko, A.M. Egorin, T.A. Sokolnitskaya, V.I. Sergienko**

*Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia*

### **Abstract**

Application of reactive sorption systems for decontamination of liquid radioactive wastes from long-living radionuclides is reviewed. Main issue is reactive sorption system based on barium silicate that selectively removes strontium radionuclide from solutions with sulfate ions. The data, concerning practical realization of reactive sorption systems in industrial treatment of liquid radioactive wastes, containing seawater, are presented.

### **Keywords:**

*reactive sorption systems, strontium radionuclides, liquid radioactive wastes.*

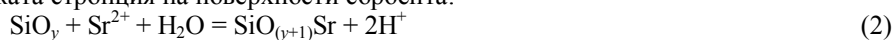
В последнее время интерес исследователей привлекает новый вид сорбционных материалов – сорбционно-реагентные системы (*reactive sorbents*), т.е. сорбенты, которые приобретают сорбционные свойства при химической реакции сорбента с раствором в процессе контакта очищаемого раствора с сорбентом. Типичным примером этого являются сорбционные свойства наноразмерного железа в нулевой степени окисления, которое, окисляясь в водном растворе, например, кислородом воздуха или другими окислителями, становится чрезвычайно активным сорбентом токсичных элементов [1]. Другим примером такого сорбционно-реагентного материала является активированный уголь в растворе, содержащем перманганат-ионы. В этом случае перманганат-ион, окисляя активированный уголь, образует гидратированный оксид марганца (IV) сорбирующий, например, различные радионуклиды переходных металлов [2, 3]. Еще один пример сорбционно-реагентной системы – пористый силикат бария, который при взаимодействии со средой, содержащей сульфат-ионы, реагирует с раствором с образованием сульфата бария в пористой матрице силиката [4-6]. Такой материал проявляет исключительную селективность по отношению к радионуклидам стронция при извлечении последних из растворов с высокой концентрацией солей жесткости.

Основным преимуществом сорбционно-реагентных систем по сравнению с традиционными системами химического соосаждения и коагуляции является возможность организовать процесс очистки раствора в традиционном для сорбционных процессов режиме фильтрации через неподвижный слой материала. В большинстве случаев образующиеся в таких системах новые химические соединения (соли, гидроксиды и т.д.) локализируются внутри пористых матриц и не увеличивают гидродинамическое сопротивление слоя материала.

Наиболее изученной сорбционно-реагентной системой является аморфный силикат бария, имеющий практическое применение для очистки морской воды от радионуклидов стронция [4-6]. Аморфный силикат бария получается в результате золь-гель перехода, индуцированного введением ионов бария в раствор силиката натрия. Образующиеся высокопористые матрицы содержат большое количество обменных ионов бария, способных образовывать нерастворимые осадки сульфата бария с сульфат-анионами, содержащимися в очищаемых растворах (морской воде). Изменение условий золь-гель перехода и введение в золь модифицирующих добавок позволяет варьировать свойства получаемых матриц. Совокупность реакций, протекающих между раствором, содержащим сульфат-ионы, и аморфным силикатом бария, включает ионный обмен стронция и бария, вводимого при синтезе в селективную матрицу:



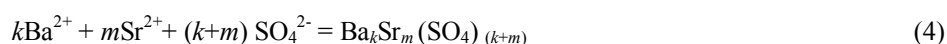
образование нерастворимого силиката стронция на поверхности сорбента:



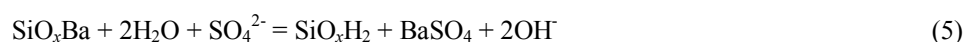
образование слаборастворимого осадка сульфата бария с сульфат-ионом, присутствующим в растворе или специально вводимым в раствор, с обменом на стронций:



соосаждение стронция и металла с образованием смешанного осадка:



и протекающий в присутствии сульфата гидролиз силиката бария:

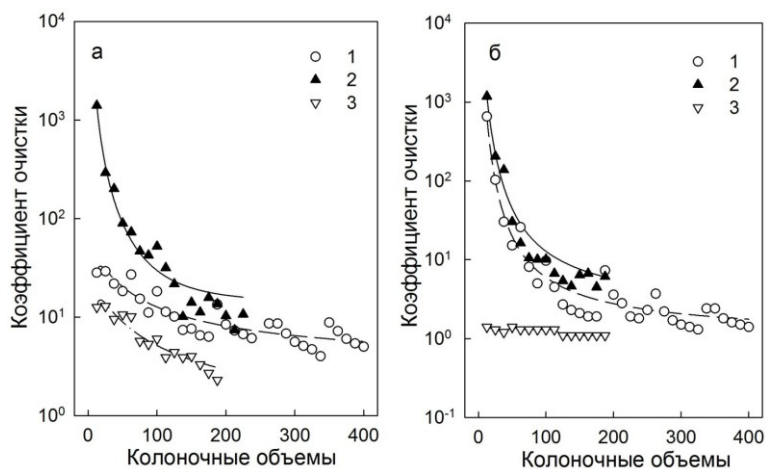


Протекание реакции (3) (образование осадка) доказывают результаты рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии сорбционно-реагентного материала (BC-5) на основе силиката бария после сорбции стронция из сульфатсодержащего раствора. На рентгенограммах наблюдаются пики, соответствующие кристаллической фазе сульфата бария, а в КР-спектре – рефлексы, соответствующие сульфату бария.

Реакция силиката бария с сульфат-ионами раствора приводит к значительному изменению селективности извлечения стронция из растворов, содержащих ионы кальция за счет протекания реакций [3] и [4]. При этом коэффициент распределения стронция резко возрастает с увеличением концентрации сульфат-ионов выше некоторого критического значения, индивидуального для каждой сорбционно-реагентной системы. Более подробно процесс образования осадков в пористой среде силиката описан в [5].

К недостаткам силиката бария относится низкая гидромеханическая прочность при использовании его в качестве набивки фильтрующих устройств. Решением проблемы низкой гидромеханической прочности является получение композиционного материала, в котором активный компонент (силикат бария) переводится в гранулированную форму с использованием соответствующих связующих материалов [7]. Использование в качестве связующего резорцинформальдегидных смол (РФ-смол), обладающих, при этом селективностью к цезию в щелочных средах, позволяет получить композиционный сорбент для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды.

В [8] приведены результаты исследования композитных материалов на основе силикатов бария и резорцинформальдегидных смол, предназначенных для удаления из морской воды радионуклидов цезия и стронция. Данные по сорбции радионуклидов цезия и стронция показаны на рисунке.



Выходные кривые сорбции радионуклидов из морской воды:

а –  $^{137}\text{Cs}$ ; б –  $^{90}\text{Sr}$ ; 1, 2 – композитный сорбент, содержащий 15.4 мас. % высокодисперсного силиката бария, скорость пропускания морской воды 15 и 7.5 колоночных объемов в час соответственно; 3 – клиноптилолит Чугуевского месторождения (Приморский край)

Видно, что композитные сорбенты такого типа могут эффективно очищать морскую воду с высокой скоростью при значительных коэффициентах очистки. Такая задача стоит при переработке ЖРО на АЭС Фукусима, где обратноосмотические концентраты являются основной проблемой локализации последствий катастрофы 2011 г.

#### **Литература**

1. Henderson A.D., Demond A.H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review // *Environmental Engineering Science*. 2007. Vol. 24, № 4. P. 401-423.
2. Purification of nuclear power plant decontamination solutions by preparative scale reactive adsorption / G. Marton, T. Szanya, L. Hanak, G. Simon, J. Hideg, J. Makai, J. Schunk // *Chemical Engineering Science*. 1996. Vol.51, № 11. P. 2655-2660.
3. Sorption-reagent reprocessing of liquid radioactive wastes from salvaged nuclear powered submarines / V.A. Avramenko, I.S. Burkov, V.V. Zheleznov, K.A. Khokhlov, N.I. Lysenko // *Atomic Energy*. 2002. Vol. 92, № 6. P. 488-492.
4. Поглощение стронция сорбционно-реагентными материалами / В.А. Авраменко, И.С. Бурков, А.П. Голиков, В.В. Железнов, Е.В. Каплун, М.С. Паламарчук, В.И. Сергиенко, Т.А. Сокольницкая, А.А. Юхкам // *Журн. физической химии*. 2004. Т. 78, № 3. С. 493-496.
5. Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами / Т.А. Сокольницкая, В.А. Авраменко, И.С. Бурков, А.П. Голиков, В.В. Железнов, Е.В. Каплун, М.С. Паламарчук, В.И. Сергиенко, А.А. Юхкам // *Журн. физической химии*. 2004. Т. 78, № 3. С. 497-502.
6. Динамика извлечения стронция из растворов сорбционно-реагентными материалами / А.П. Голиков, В.А. Авраменко, И.С. Бурков, В.В. Железнов, Е.В. Каплун, М.С. Паламарчук, В.И. Сергиенко, А.А. Юхкам // *Журн. физической химии*. 2004. Т. 78, № 6. С. 1113-1117.
7. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 1997. Vol. 220, № 1. P. 77-88.
8. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция / А.М. Егорин, Т.А. Сокольницкая, М.В. Тутов, Э.А. Токарь, М.Ю. Матвейкин, В.А. Авраменко // *ДАН*. 2015. Т. 460, № 2. С. 177-181.

#### **Сведения об авторах**

**Авраменко Валентин Александрович,**

д.х.н., член-корреспондент РАН, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия, avramenko1@yandex.ru

**Егорин Андрей Михайлович,**

к.х.н., Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия, andrey.egorin@gmail.com

**Сокольницкая Татьяна Аркадьевна,**

к.х.н., Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия, ttt@ich.dvo.ru

**Сергиенко Валентин Иванович,**

д.х.н., академик РАН, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия, sergienko@hq.febras.ru

**Avramenko Valentin Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Corresponding Member of the RAS, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, avramenko1@yandex.ru

**Egorin Andrey Mikhailovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, andrey.egorin@gmail.com

**Sokolnitskaya Tatiana Arkadjevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, ttt@ich.dvo.ru

**Sergienko Valentin Ivanovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Academician of the RAS, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, sergienko@hq.febras.ru



## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА

*В.Л. Столярова*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

### Аннотация

Оксидная керамика высшей огнеупорности на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов благодаря низкой летучести, а также термической и химической устойчивости находит широкое применение в различных областях современной техники: от высокотемпературных защитных покрытий до огнеупорных и оптических материалов. В обзоре систематизированы и обсуждаются немногочисленные экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамических свойствах в системах, образованных оксидами гафния и редкоземельных элементов, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температур 3000 К. Проиллюстрирована необходимость продолжения экспериментальных исследований термодинамических свойств и фазовых равновесий в рассматриваемых системах с целью их дальнейшей оптимизации в рамках подхода CALPHAD.

### Ключевые слова:

*керамика, оксиды гафния и редкоземельных элементов, испарение, термодинамика, высокотемпературная масс-спектрометрия.*

## CERAMIC BASED ON HAFNIUM OXIDES AND RARE-EARTH ELEMENTS: EVAPORATION AND THERMODYNAMICS

*V.L. Stolyarova*

*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*

### Abstract

Nowadays, highly-refractory oxide ceramic, based on hafnium oxides and rare-earth elements, which is low-volatile and thermally- and chemically-resistant, is widely applied in various current technologies, ranging from high-temperature coating to refractory and optic materials. The review presents a systematization and discussion of the scarce available experimental data on the evaporation processes and thermodynamic properties in systems formed by hafnium oxides and rare-earth elements, obtained using the high-temperature mass spectrometry methods, up to the temperatures of 3000 K. The advisability of continuing the experimental research into the thermodynamic properties and phase equilibria in the systems in question for further optimization within the CALPHAD approach, has been illustrated.

### Keywords:

*ceramics, hafnium and rare-earth elements oxides, evaporation, thermodynamics, high-temperature mass-spectrometry.*

В последние годы значительно увеличилось число публикаций как в нашей стране, так и за рубежом, относящихся к использованию керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов:

- при выборе материалов керамических форм при литье лопаток газотурбинных двигателей нового поколения с использованием жаропрочных сплавов [1-5];
- для перспективных термобарьерных покрытий [6-11];
- в различных областях атомной техники и технологии, в частности для длительного ядерно-безопасного хранения плутония, включая отходы [12, 13];
- в микроэлектронике в качестве альтернативного диэлектрика для замены диоксида кремния [14].

Ранее в монографии [15] убедительно показано, что диоксид гафния в комбинации с оксидами редкоземельных элементов может позволить получить перспективную высокотемпературную керамику для новой техники, значительно превосходящую материалы на основе  $ZrO_2$ : по температурам плавления (примерно на 200 К) и термостабильности благодаря значительно (примерно на 600-700 К) повышенной температуре моноклинно-тетрагонального превращения  $HfO_2$ . Это превращение у  $HfO_2$  находится в такой области, где связанные с ним объемные изменения не вызывают такой опасности растрескивания изделий, как у диоксида циркония, так как возникающие напряжения легче релаксируют в более подвижном при высоких температурах материале. Следует также отметить, что само объемное изменение у  $HfO_2$  (3-4%) существенно меньше, чем у  $ZrO_2$  (7%). Однако разработка новых перспективных составов керамики высшей огнеупорности требует не только информации о структуре и фазовых равновесиях, но и о термодинамических свойствах и процессах испарения этих материалов при высоких температурах. Следует отметить, что преимущественная отгонка стабилизирующих оксидов редкоземельных элементов при длительной эксплуатации этих материалов при высоких температурах может

приводить к распаду кубических флюоритоподобных твердых растворов на основе оксида гафния [16, 17]. По этой причине изучение закономерностей испарения рассматриваемой керамики имеет большое практическое значение.

Немногочисленная информация о фазовых равновесиях и структуре изучаемых систем, имеющаяся в настоящее время в литературе, обсуждается в обзорах [18, 19]. Пионерские исследования Белова и Семенова [16, 17, 20, 21], впервые выполненные методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температур 3000 К, в которых были изучены процессы испарения и термодинамические свойства систем на основе оксидов гафния, циркония и иттрия, а также последующие работы в этом направлении при изучении систем  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [22],  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [23] и  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [24] обобщены в монографиях [25, 26].

В настоящее время исследования в этом направлении успешно продолжают в рамках научных школ, возглавляемых академиком РАН Н.Т. Кузнецовым, академиком РАН Е.Н. Кабловым и членом-корреспондентом РАН В.Г. Севастьяновым. Проведено высокотемпературное изучение следующих систем  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  [27, 28],  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  [28],  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [29] и  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [30] в значительно более широких интервалах концентраций и температур. Идентификация состава газовой фазы над образцами указанных систем и результаты определения термодинамических свойств (активностей и химических потенциалов компонентов, энергий Гиббса и соответствующих избыточных величин) позволили подтвердить основные тенденции высокотемпературного поведения керамики на основе оксида гафния, отмеченные ранее Семеновым и Беловым [17]. При испарении керамики, содержащей оксиды гафния и редкоземельных элементов, в паре наблюдаются молекулярные формы, отвечающие переходу в газовую фазу соответствующих индивидуальных оксидов, состав пара над которыми неоднократно определен и детально обсуждается в монографиях [31, 32]. Найденные значения термодинамических свойств при высоких температурах свидетельствуют, в основном, об отрицательных отклонениях от идеальности, за исключением системы  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [22], в которой были отмечены положительные отклонения. Термодинамическое описание рассмотренных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, выполненное методом высокотемпературной масс-спектрометрии, может быть дополнено результатами последних исследований Навротской с коллегами с использованием метода высокотемпературной калориметрии растворения [33-35]. В этих работах были получены уникальные высокотемпературные термодинамические данные об энтальпиях образования соединений в системах на основе оксида гафния, содержащих оксиды гадолиния, лантана и иттрия.

Известно, что для разработки новых керамических материалов с заданными параметрами необходимо выявление взаимосвязи термодинамических свойств со структурой и разработка теоретических методов, необходимых для их прогнозирования. Ранее Беловым [16] было показано, что найденные значения термодинамических свойств бинарных твердых растворов, содержащих оксид гафния, могут быть описаны в рамках теории регулярных растворов. Однако Ли и Навротская [35] отмечают, что моделирование рассматриваемых систем требует более сложных подходов, для которых необходима более подробная информация о структуре и термодинамических свойствах при высоких температурах. В дальнейшем, по-видимому, наличие более полного набора термодинамических данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии для описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, позволит применить для оптимизации фазовых диаграмм рассматриваемых систем подход CALPHAD. Недавно еще раз была проиллюстрирована его корректность при термодинамическом рассмотрении высокотемпературных равновесий в системах  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [36] и  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [37, 38].

Таким образом, для инновационного развития методов синтеза и эксплуатации перспективных керамических материалов на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах необходима информация о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем, оптимальным экспериментальным методом для получения которой является высокотемпературная масс-спектрометрия. Уникальные возможности этого метода [25] позволяют решить задачи в различных областях высокотемпературных технологий и, в частности, проблему выбора оптимальных составов керамических материалов для последующей разработки подходов для изготовления керамических стержней и форм с высокой температурной стабильностью, а также химической инертностью к расплавам в процессе литья методом направленной кристаллизации при температурах выше 2000 К. Успешное решение этой задачи является одной из важнейших при рассмотрении стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. [39].

## Литература

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия / под ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. N S. С. 105-117.
3. Patent N: US 7,296,616 B2. Shell mold for casting niobium-silicide alloys, and related compositions and processes / Bewlay B.P., Cretigny L., Francis M., Gigliotti X., Petterson R.J., Ritter A.M., Rutkowski S.F. Date of Patent: Nov. 20, 2007.
4. Patent N: US 7,845,390 B2. Hafnia-modified rare-earth metal-based ceramic bodies and casting processes performed therewith / Bancheri S.F., Klug F.J., Bewlay B.P. Date of Patent: Dec. 7, 2010.
5. Patent N: US 7,610,945 B2. Rare earth-based core constructions for casting refractory metal composites, and related processes / Bewlay B.P., Klug F.J. Date of Patent: Nov. 3, 2009.

6. Zhu D., Bansal N.P., Miller R.A. Thermal conductivity and stability of  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  evaluated for 1650°C thermal/environmental barrier coating applications // NASA/TM-2002-212544. 2003.
7. Zhu D., Miller R.A. Thermal conductivity of advanced ceramic thermal barrier coatings determined by a steady-state laser heat-flux approach // NASA/TM-2004-213040. 2004.
8. High temperature materials research is leading to improved turbine engine efficiency / W.A. Acosta, R.T. Bhatt, D.N. Brewer, D. Zhu // The AMPTIAC Quarterly. 2004. Vol. 8, N 4. P. 126-130.
9. Cao X. Application of rare earths in thermal barrier coating materials // J. Mater. Sci. Technol. 2007. Vol. 23, N 1. P. 15-35.
10. Chong Wang. Experimental and computational phase studies of the  $\text{ZrO}_2$ -based systems for thermal barrier coatings: dissertation. Universitat Stuttgart. Bericht Nr. 189. September 2006.
11. Kuznetsov S.A. Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts // Chemical Papers. 2012. Vol. 66, N 5. P. 511-518.
12. Пат. Рос. Федерация. 2176281 от 27.11.2001. Способ получения изделий из композиционного материала на основе диоксида гафния / Байбурун Г.Г., Тимофеева Л.Ф.
13. Алешин Д.К. Технология получения гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты: автореф. ... канд. дис. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2011. 16 с.
14. Kumar B.R., Rao T.S. High-k gate dielectrics of thin films with its technological applications – a review // Int. J. Pure Appl. Sci. Technol. 2011. Vol. 4, N 2. P. 105-114.
15. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов. Л.: Наука, 1984. 176 с.
16. Белов А.Н. Закономерности испарения бинарных твердых растворов оксидов Zr, Hf и редкоземельных элементов по данным высокотемпературной масс-спектрометрии: автореф. ... канд. дис. Л.: АН СССР. 1981. 20 с.
17. Семенов Г.А., Белов А.Н. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния // Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211-224.
18. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. European Ceramic Soc. 2008. Vol. 28. P. 2363-2388.
19. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials / E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, A.K. Ruban, V.P. Red'ko, A.V. Shevchenko, L.M. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2014. Vol. 53, N 5-6. P. 303-322.
20. Белов А.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  // Современные проблемы физической химии растворов. Ч. 1. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. С. 129-133.
21. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  // Тугоплавкие соединения редких металлов / год ред. К.Е. Миронова. Новосибирск: Наука, 1979. С. 135-139.
22. Mass-spectrometric investigation of components of solid solutions in  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  system / G.A. Semenov, L.A. Kuligina, G.A. Teterin, E.M. Menchuk, T.M. Shkol'nikov // Soviet Progress in Chemistry. 1986. Vol. 52, N 11. P. 1-3.
23. Белов А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения тройных твердых растворов системы  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 1989. Т. 25, № 6. С. 994-997.
24. Марушкин К.Н., Алиханян А.С. Исследование квазибинарных систем  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  // ЖНХ. 1991. Т. 36, № 10. С. 2637-2642.
25. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Chichester: Wiley&Sons, 1994. 434 p.
26. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наук, 2004. 551 с.
27. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ultrafine  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  powders / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, № 1. P. 1-8.
28. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // European Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 2013, N 26. P. 4636-4644.
29. Масс-спектрометрическое исследование керамики высшей огнеупорности / Е.Н. Каблов, Ю.И. Фоломейкин, В.Л. Столярова, С.И. Лопатин // ДАН. 2015. Т. 463, № 1. С. 63-66.
30. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  system / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 153, N 1. P. 78-87.
31. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
32. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
33. Simoncic P., Navrotsky A. Energetics of rare-earth-doped hafnia // J. Materials Research. 2007. Vol. 22, N 4. P. 876-885.
34. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates / S.V. Ushakov, A. Navrotsky, J.A. Tangeman, K.B. Helean // J. American Ceramic Soc. 2007. Vol. 90, N 4. P. 1171-1176.
35. Lee T.A., Navrotsky A. Enthalpy of formation of cubic yttria-stabilized hafnia // J. Materials Research. 2004. Vol. 19, N 6. P. 1855-1861.

36. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system at high temperatures / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, O.B. Fabrichnaya, S.M. Shugurov // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 28, №. 1. P. 109-114.
37. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at high temperatures // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2012. № 4. P. 806-809.
38. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: VII. System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81, Issue. 10. P. 2051-2061.
39. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. М.: ВИАМ, 2012. С. 7-18.

#### **Сведения об авторах**

**Столярова Валентина Леонидовна,**

д.х.н., член-корреспондент РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, stvl08@inbox.ru

**Stolyarova Valentina Leonidovna,**

Dr.Sc. (Chemistry), Corresponding Member of the RAS, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia, stvl08@inbox.ru

УДК 546.650

## **ПУТИ РАЗВИТИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Ю.Г. Глущенко, А.В. Нечаев, Е.Г. Поляков**

ООО «НПК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

#### **Аннотация**

Представлен анализ текущей ситуации с производством и потреблением редкоземельной продукции в мире и в Российской Федерации. Рассмотрены основные тенденции и перспективы развития этой отрасли промышленности. Предложен вариант ускоренного воссоздания производства редкоземельной продукции на базе отечественных сырьевых источников, апробированных и новых технологических решений. Показаны преимущества концентрации производства на стадии выпуска соединений индивидуальных РЗЭ.

#### **Ключевые слова:**

*редкие земли, воссоздание производства, минеральные и техногенные ресурсы, жидкостная экстракция, технологический центр.*

## **WAYS OF DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN RARE EARTH INDUSTRY**

**Yu.G. Glushchenko, A.V. Netchaev, E.G. Polyakov**

LTD «RPC «Rusredmet», Saint-Petersburg, Russia

#### **Abstract**

Current production and consumption of rare earths both in Russia and in the world were analysed. Review of the main trends and outlook for this branch of industry has been done. The way of brief renewing of national RE production on the basis of traditional and innovative technologies was proposed. Concentration of human and industrial potential was demonstrated as an advantage at the step of individual RE output.

#### **Keywords:**

*rare earths, way of development, mineral resources, by-products, solvent extraction, center of technology.*

В настоящее время цепочка производства редкоземельной продукции в нашей стране включает получение лопаритового концентрата на Ловозерском ГОКе и переработку его на СМЗ до коллективного концентрата редких земель, практически полностью отправляемого на экспорт. В то же время небольшие отечественные потребности в индивидуальных РЗЭ удовлетворяются за счет импорта. Государственной программой «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» предусматривается создание к 2020 г. полного цикла производства индивидуальных соединений, металлов и их сплавов с выпуском около 20 тыс. т редкоземельной продукции согласно базовому сценарию. Среди эксплуатируемых и перспективных источников редкоземельных элементов Российской Федерации в настоящее время, кроме лопарита, рассматриваются апатит хибинских месторождений, комплексное редкометалльное монацит-циркон-рутил-ильменитовое Туганское месторождение, монацит из Госрезерва и подготовленное для промышленного

освоения Катугинское циркон-пироксид-гагаринит-иттрофлюоритовое месторождение [1]. В рамках упомянутой программы начаты работы и на перспективном месторождении Томтор. Неопределенной остается ситуация с ловозерским эвдиалитом, хотя с точки зрения удовлетворения потребностей страны в «критических» РЗМ средней и тяжелой групп именно он, наряду с апатитом и иттрофлюоритом, представляет наибольший интерес. Сравнение всех рассматриваемых источников редкоземельного сырья показывает значительное их различие в реальной доступности (геологическая изученность, местоположение и инфраструктура), размере запасов, вещественном и химическом составе, включая радиоактивность, соотношении дефицитных на мировом рынке и труднореализуемых элементов. Существенны различия и в степени технологической готовности к переработке этих видов сырья до стадии глубокого разделения и очистки. С учетом этих соображений имеет смысл дифференцированно подходить к решению краткосрочных и долгосрочных задач в области химической технологии и металлургии редкоземельных металлов в Российской Федерации. Текущая экономическая ситуация в стране, резкое улучшение которой, согласно прогнозам, маловероятно в течение ближайших лет, не благоприятствует быстрой реализации проектов, связанных с созданием горнопромышленного комплекса, тем более в районах, не имеющих развитой инфраструктуры. Кроме того, реальные потребности РФ в редкоземельной продукции еще невелики и даже по оптимистическому сценарию на 2020 г. не превышают 12-15 тыс. т. В то же время, по оценке ВИМСа [1], только при сернокислотной переработке апатита можно извлекать 28-34 тыс. т/год редких земель. К настоящему времени усилиями ряда исследовательских групп достаточно далеко продвинулись разработки по извлечению редких земель из продуктов и отходов переработки хибинского апатита – фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Сегодня продукты переработки апатита являются хорошей краткосрочной альтернативой расширению рудной базы. Безусловно, в перспективе такое расширение необходимо, но дальнейшие шаги нужно увязывать со стимулированием роста внутренних потребностей и реальными, а не гипотетическими возможностями экспорта. В экстракционной фосфорной кислоте ОАО «Аммофос» доля индивидуальных РЗЭ в их сумме составляет, % мас.:  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 14.1;  $\text{CeO}_2$  – 26.7;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  – 3.9;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 24.8;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – 4.0;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  – 1.0;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – 4.3;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  – 2.3;  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  – 0.7;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 18.2, а общее содержание всех редких земель – 0.1-0.12%, что вполне сопоставимо с содержанием их в ионно-адсорбционных глинах Китая как по общему количеству, так отчасти и по компонентному составу. В ЭФК содержание тяжелых РЗЭ составляет не менее 20% и в отличие от ионных глин они уже находятся в растворе, что исключает капитальные и эксплуатационные затраты на выщелачивание. Кроме того, производство 1 т редких земель из ионных глин сопровождается получением 2 тыс. т отходов с необходимостью затрат на их утилизацию. Спектр редких земель в ЭФК безусловно выигрывает в сравнении с составом фосфогипса:  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 20.5;  $\text{CeO}_2$  – 45.9;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  – 5.1;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 17.0;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – 2.3;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  – 0.6;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – 1.8 ;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  – 0.9;  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  – 0.1;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 3.5. Кроме того, к преимуществам ЭФК перед фосфогипсом следует отнести практически отсутствие отходов переработки, нахождение РЗЭ в ионной форме в растворе, затраты на получение которого уже отнесены на основное производство. После извлечения РЗЭ экстракционная фосфорная кислота возвращается в технологическую цепочку получения фосфорных удобрений. Наконец, нет необходимости решать проблему производства и сбыта миллионов тонн стройматериалов. Наличие у производителей фосфорных удобрений типового химического оборудования, опыта его эксплуатации, обученного персонала, безусловно, облегчает промышленное освоение предлагаемого разработчиками из «Русредмета» (РРМ) технологического процесса [2]. Проведенные на предприятии «ФосАгро-Череповец» опытно-промышленные испытания с выпуском более 10 т концентрата РЗЭ показали работоспособность технологической схемы в целом и надежность в эксплуатации всей разработанной и изготовленной в РРМ нестандартной аппаратуры. В этой связи извлечение редких земель из ЭФК, особенно «критических» РЗЭ, представляется коммерчески привлекательной и неотложной задачей.

Наряду с нашими исследованиями в рамках Государственной программы несколько групп работают над извлечением редких земель из фосфогипса и природного минерального сырья. В результате в скором времени в стране может появиться значительное количество редкоземельных концентратов в форме оксидов или карбонатов, которые не являются конечным продуктом и для использования в высокотехнологичных областях применения требуют прежде всего разделения. Первый шаг в этом направлении уже сделан на «ФосАгро-Череповец» – проведена очистка полученного коллективного концентрата и последующее разделение его на группу легких и средне-тяжелых РЗЭ с помощью пилотного экстракционного каскада, разработанного и изготовленного в ИХТЦ «Русредмет». Следующим шагом должно стать глубокое разделение групповых концентратов с получением индивидуальных РЗЭ необходимой степени чистоты, прежде всего «критических». В условиях ограниченного времени можно вернуться к советскому опыту, имевшемуся у предприятий МСМ и Минцветмета, и продолжить одновременно совершенствование процесса и аппаратуры экстракционных каскадов. Создание такого производства в нынешних экономических реалиях представляется целесообразным под патронажем и при существенном участии государства. Предпочтительно место его организации на базе предприятия, имеющего собственный постоянный источник однородного редкоземельного сырья, например в Череповце. Преимущества создания такого производства на «ФосАгро-Череповец» заключаются в следующем:

- обеспеченность собственным сырьем (ЭФК);
- затраты на подготовительные операции (вскрытие сырья) выполнены и отнесены на стоимость других продуктов;

- состав редких земель в ЭФК заметно превосходит по стоимости и востребованности все альтернативные разрабатываемые сырьевые источники в стране;
- обученный персонал и опыт проведения разнообразных химико-технологических операций и их аналитического сопровождения;
- апробированность процесса выделения коллективного концентрата РЗЭ и группового разделения экстракцией;
- проверенный опыт работы с «Русредметом» в части разработки технологических процессов, аппаратуры для их осуществления и аналитического контроля производства.

В дальнейшем, по мере развития сырьевой базы и организации системы рециклинга РЗМ-содержащей потребительской продукции в стране, такой завод мог бы стать центром по глубокой переработке разнообразного редкоземельного сырья по типу предприятия «Сольвэй Групп» (бывший завод компании Рон-Пуленк в Ля-Рошели). После первоначальных инвестиций в создание экстракционных каскадов его функционирование должно осуществляться за счет самоокупаемости. Централизация разделительного производства снизит издержки на его создание и позволит избежать ошибок китайского руководства, потратившего много сил и времени на борьбу с «серым» экспортом мелких разрозненных производителей.

Воссоздание производства индивидуальных редкоземельных металлов и их сплавов также возможно на основе опыта советского времени и с учетом более поздних разработок. Представляется, что лучшим местом для организации такого производства является ЧМЗ (г. Глазов) с его опытом электролиза расплавленных солей, существующей инфраструктурой и кадрами.

### **Литература**

1. Быховский Л.З., Ануфриева С.И., Тигунов Л.П. Реальные сырьевые источники редкоземельного сырья // Тез. докл. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ». М.: ГИНЦВЕТМЕТ, 2014. С. 33-38.
2. Опыт освоения технологии извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгро-Череповец» / А.В. Нечаев, С.В. Шестаков, А.Б. Козырев, и др. // Химическая технология. 2015. № 4. С. 13-20.

### ***Сведения об авторах***

#### **Глущенко Юрий Григорьевич,**

к. филос. н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

#### **Нечаев Андрей Валерьевич,**

к. т. н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [anechaev@rusredmet.ru](mailto:anechaev@rusredmet.ru)

#### **Поляков Евгений Георгиевич,**

д. х. н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

#### **Glushhenko Jurij Grigorjevich,**

PhD (Philosophy), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

#### **Nechaev Andrej Valerjevich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia, [anechaev@rusredmet.ru](mailto:anechaev@rusredmet.ru)

#### **Poljakov Evgenij Georgjevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

## СЕКЦИЯ 1

# ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И ПЕРЕРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 54.04.542.61, 544-971.62, 544.3.032.72, 546.64, 546.654-661

## БАЗА ДАННЫХ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИИ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TБФ}$ С УЧЕТОМ АССОЦИИ ЭКСТРАГЕНТА И ДИССОЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

*М.А. Афонин<sup>1,2</sup>, В.В. Шатов<sup>1</sup>, А.С. Сибилев<sup>1</sup>, А.В. Смирнов<sup>1</sup>, Л.В. Красников<sup>2</sup>, А.В. Нечеев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ООО «НПК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

### Аннотация

Создана новая термодинамическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы, Eu, Gd (РЗЭ) и Y в системе  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TБФ}(100\%)$ . Отличительные особенности модели – учет ассоциации три-н-бутилфосфата и учет полученной нами зависимости константы диссоциации азотной кислоты от ионной силы водного раствора без использования коэффициентов активности. Модель описывает экстракцию металлов с экспериментальной точностью в интервале концентраций (моль/дм<sup>3</sup>)  $\text{HNO}_3$ : 0.153-14.0,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 0-7.13, сумма  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ : 0.01-2.6. Зависимости концентрационных констант образования в водной фазе мононитратных комплексов РЗЭ от ионной силы согласуются с литературными данными. Установлено, что основной экстрагируемой формой являются комплексы  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{ТБФ}_3$ , а комплексы  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{ТБФ}_4$  образуются в незначительном количестве при низкой концентрации металлов. В базе данных представлено 756 значений коэффициентов распределения металлов для различных составов водной фазы.

### Ключевые слова:

*редкоземельные элементы, экстракция, три-н-бутилфосфат, нитрат аммония, азотная кислота, математическое моделирование, термодинамические константы.*

## DATA BASE AND THE EXTRACTION MATHEMATICAL MODEL OF THE SYSTEM WITH LIGHT REE $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ TAKING INTO ACCOUNT THE EXTRACTANT ASSOCIATION AND NITRIC ACID DISSOCIATION

*A.A. Afonin<sup>1,2</sup>, V.V. Shatov<sup>1</sup>, A.S. Sibilev<sup>1</sup>, A.V. Smirnov<sup>1</sup>, L.V. Krasnikov<sup>2</sup>, A.V. Nechaev<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>LTD «RPC «Rusredmet», Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

### Abstract

The new thermodynamic model of mutual extraction of light rare earth elements group, europium, gadolinium and yttrium by 100% tri-n-butyl phosphate (TBP) has been created. The key feature of the model is implementing the dependence of the dissociation constant of nitric acid on ionic strengths and taking into account the association of extractant in the system  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ . The extraction and the mono-nitrate thermodynamic complex formation constants of REE and yttrium and nonideality parameters of the model give the extraction simulation within experiment accuracy of the mutual elements extraction by 100% TBP in the concentration range of nitric acid 0.153-14.0 M, ammonium nitrate 0.0-7.13 M, the sum of REE and yttrium 0.01-2.6 M. The new dependencies of mono-nitrate concentration constants of REE on ionic strengths are in agreement with literature data. It is shown that the complexes  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{TBP}_4$  exist in small amounts at low metal concentration in aqueous phase. The data base consists of 756 metal's partition coefficients obtained in different composition of aqueous phase.

### Keywords:

*rare earth elements, extraction, tri-n-butyl phosphate, ammonium nitrate, nitric acid, mathematical model, thermodynamic constants.*

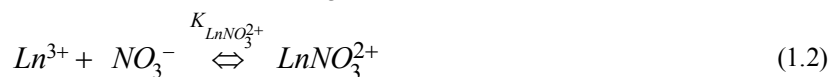
Предложена термодинамическая модель экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) с учетом ассоциации три-*n*-бутилфосфата и зависимости констант диссоциации азотной кислоты от ионной силы водного раствора. В литературе приведены различные варианты описания экстракции РЗЭ три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ). Однако ни одна модель не описывает экстракцию РЗЭ с точностью эксперимента в диапазоне ионной силы от 0 до 16 во всем интервале практически возможных концентраций компонентов

в водной фазе системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}\text{-ТБФ}$ . В предложенной модели неидеальность водной фазы учитывается не через коэффициенты активности, а через ионную силу в водной фазе и эмпирический параметр, вычисляемый на основе экстракционных данных.

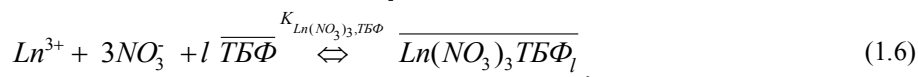
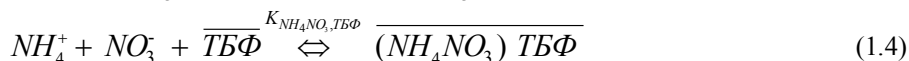
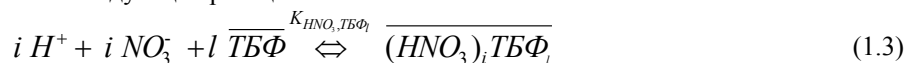
Изотермы экстракции РЗЭ получены по стандартной методике. Исходный раствор суммы РЗЭ готовили растворением в азотной кислоте карбонатов суммы РЗЭ, выпускаемых на Соликамском магниевом заводе. Экстрагент очищали промывкой раствором 10% карбоната натрия с последующей промывкой водой и сантимолярной азотной кислотой. Экстракцию проводили в течение 3 ч на лабораторном шейкере Memmert WNB 14 при температуре 25°C. Реэкстракцию проводили сантимолярным раствором азотной кислоты в течение 3 ч. Концентрацию суммы РЗЭ определяли комплексометрически с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию индивидуальных РЗЭ в рафинатах и реэкстрактах определяли на приборе ICPE 9000 Shimadzu.

Всего получено 756 значений коэффициентов распределения индивидуальных РЗЭ при различных составах исходной водной фазы. Средняя точность определения коэффициентов распределения составила 20%. Средняя точность определения факторов разделения составила 15%.

В водной фазе экстракционной системы имеются протоны, нитрат-ионы и ионы РЗЭ и аммония. Имеют место следующие основные равновесия:



В присутствии ТБФ протекают следующие реакции:



где  $K_i$  – константа образования соответствующего комплекса; Ln – РЗЭ или Y.

Для расчета концентрационных констант экстракции веществ, диссоциации азотной кислоты и комплексообразования РЗЭ и иттрия с нитрат-ионами предложено использовать единые уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора. Если ионная сила водной фазы меньше 0.5, то расчет концентрационной константы проводится по уравнению Дебая – Хюккеля (1.7):

$$LgK = LgK_o + A * \mu + \frac{0.505 * \Delta Z^2 * \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 * \sqrt{\mu}} \quad (1.7)$$

Если ионная сила водной фазы больше 0.5, то расчет концентрационной константы проводится по модифицированному нами уравнению Васильева (1.8) (уравнению Дебая – Хюккеля) [1, 2]:

$$LgK = LgK_o + A * \mu + 0.1954 * \Delta Z^2 * \sqrt[3]{\mu} \quad (1.8)$$

где  $\mu$  – ионная сила водной фазы экстракционной системы;  $K$  и  $K_o$  – концентрационная и термодинамическая константа образования комплекса соответственно;  $\Delta Z^2$  – алгебраическая сумма квадратов зарядов продуктов и исходных компонентов реакции;  $A$  – параметр неидеальности, учитывающий ионные взаимодействия в водной фазе.

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдении закона действия масс). Оценку доверительного интервала логарифмов термодинамических констант  $Lg[K_o]$  и параметров  $A$  проводили методом коридора ошибок [3].

Константа реакции (1.1), равная обратной величине константы диссоциации азотной кислоты, и параметр неидеальности вычислены с использованием программы MULCON по 40 экспериментальным [4] точкам. Полученные значения  $LgK_o = -1.241$ ,  $A = 0.1397$  позволят описать по уравнениям (1.7) и (1.8) диссоциацию азотной кислоты с точностью 0.1 % в интервале концентрации азотной кислоты от 0.005 до 12 моль/дм<sup>3</sup> (рис.1).



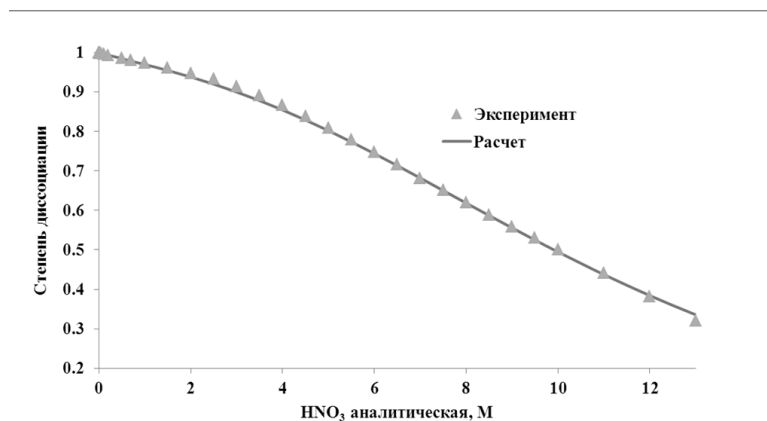


Рис. 1. Диссоциация  $\text{HNO}_3$  в воде

Учет экстракции азотной кислоты проводили в рамках построенной нами по экспериментальным данным [5] модели с учетом зависимости диссоциации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе (уравнения (1.3),  $i=1, 2, 3, l=1$  и (1.1)) (табл. 1, рис.2). Модель описывает экстракцию азотной кислоты с точностью 4.3% в интервале 0.15-14 моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1. Термодинамические константы и параметры неидеальности экстрагируемых комплексов азотной кислоты (100 %ТБФ)

Экстрагируемая форма	$LgK^0$	Параметр неидеальности $A$
$\text{HNO}_3\text{ТБФ}$	$0.08807 \pm 0.00003$	$-0.02377 \pm 0.00001$
$(\text{HNO}_3)_2\text{ТБФ}_2$	$1.764 \pm 0.002$	$-2.633 \pm 0.001$
$(\text{HNO}_3)_3\text{ТБФ}$	$-3.967 \pm 0.002$	$0.2340 \pm 0.0001$

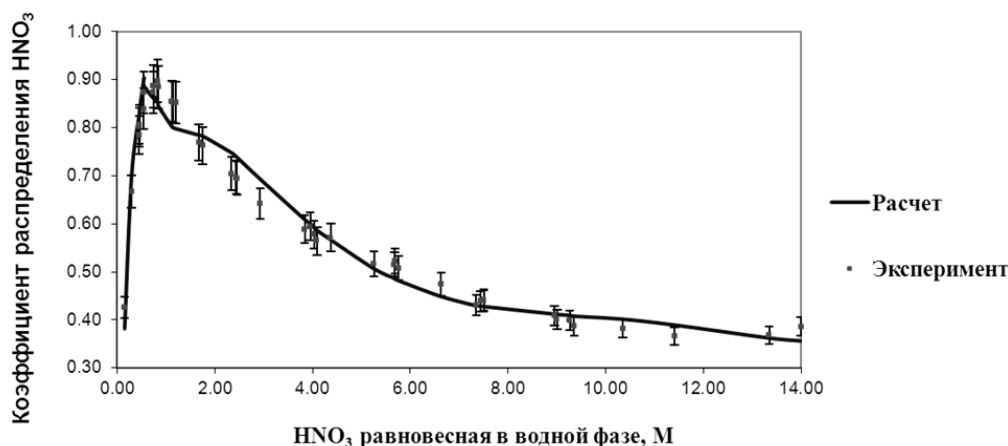


Рис.2. Экстракция  $\text{HNO}_3$  в 100 % ТБФ

Константа ассоциации ТБФ по реакции (1.5), равная 0.24, взята из литературы [6].

Логарифм константы экстракции нитрата аммония по реакции (1.4), равный -3.39, взят из литературы [7].

Термодинамические константы и параметры неидеальности реакций (1.2) и (1.6), где  $l=3, 4$  для РЗЭ и иттрия, определены с учетом зависимости константы диссоциации  $\text{HNO}_3$  и констант экстракции азотной кислоты от ионной силы с использованием программы MULCON по 756 экспериментальным точкам, представленным в базе данных (табл.2, 3).

Таблица 2. Термодинамические константы и параметры неидеальности водных комплексов  $\text{LnNO}_3^{2+}$

Комплекс $\text{LnNO}_3^{2+}$	$LgK^0$	Параметр неидеальности $A$	Комплекс $\text{LnNO}_3^{2+}$	$LgK^0$	Параметр неидеальности $A$
$\text{LaNO}_3^{2+}$	$1.67 \pm 0.01$	$-0.0672 \pm 0.0001$	$\text{SmNO}_3^{2+}$	$2.26 \pm 0.01$	$-0.208 \pm 0.001$
$\text{CeNO}_3^{2+}$	$2.22 \pm 0.01$	$-0.0362 \pm 0.0001$	$\text{EuNO}_3^{2+}$	$2.30 \pm 0.01$	$-0.234 \pm 0.001$
$\text{PrNO}_3^{2+}$	$2.08 \pm 0.01$	$-0.184 \pm 0.001$	$\text{GdNO}_3^{2+}$	$2.72 \pm 0.01$	$-0.259 \pm 0.001$
$\text{NdNO}_3^{2+}$	$2.00 \pm 0.01$	$-0.176 \pm 0.001$	$\text{YNO}_3^{2+}$	$2.45 \pm 0.01$	$-0.286 \pm 0.001$

**Таблица 3.** Термодинамические константы и параметры неидеальности экстрагируемых комплексов РЗЭ и иттрия (100% ТБФ)

Экстрагируемая форма	$LgK^0$	Параметр неидеальности $A$	Экстрагируемая форма	$LgK^0$	Параметр неидеальности $A$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$1.85 \pm 0.01$	$0.0220 \pm 0.0001$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$2.96 \pm 0.01$	$-3.93 \pm 0.01$
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$2.43 \pm 0.01$	$0.00570 \pm 0.00001$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$3.23 \pm 0.01$	$-3.92 \pm 0.01$
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$1.90 \pm 0.01$	$0.0375 \pm 0.0001$	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$3.10 \pm 0.01$	$-3.13 \pm 0.01$
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$1.87 \pm 0.01$	$0.0457 \pm 0.0001$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$3.32 \pm 0.01$	$-3.94 \pm 0.01$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$2.04 \pm 0.01$	$0.0544 \pm 0.0001$	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$4.38 \pm 0.01$	$-4.86 \pm 0.01$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$2.02 \pm 0.01$	$0.0601 \pm 0.0001$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$5.05 \pm 0.01$	$-7.90 \pm 0.01$
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$2.11 \pm 0.01$	$0.0522 \pm 0.0001$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$3.85 \pm 0.01$	$-1.73 \pm 0.01$
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_3$	$1.55 \pm 0.01$	$0.0960 \pm 0.0001$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_4$	$3.39 \pm 0.01$	$-1.21 \pm 0.01$

На рисунке 3 представлены экспериментальные и расчетные значения коэффициента распределения РЗЭ на примере экстракции празеодима. Экспериментальные точки описываются со средней ошибкой 17.6%, что меньше экспериментальной.

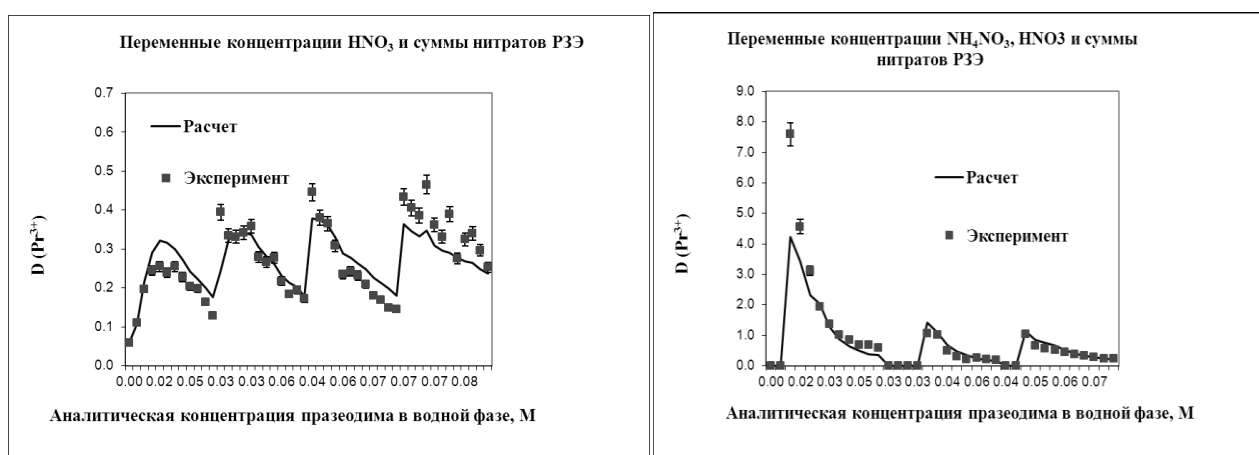


Рис.3. Экстракция  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  в 100 % ТБФ

Полученная модель экстракции индивидуальных легких РЗЭ, европия, гадолиния и иттрия в 100% ТБФ, в которой неидеальность водной фазы учитывается не через коэффициенты активности, а через ионную силу в водной фазе и эмпирический параметр, вычисляемый на основе экстракционных данных, адекватно описывает системы с концентрациями в исходной водной фазе нитрата аммония от 0 до 7.13 моль/дм<sup>3</sup>, азотной кислоты от 0.01 до 8.155 моль/дм<sup>3</sup> и суммы РЗЭ от 0.01 до 2.6 моль/дм<sup>3</sup>.

В полученной модели экстракционных равновесий учитывается образование комплексов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}_3$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}_4$  в органической и мононитратных комплексов в водной фазе. Определены 8 констант образования нитратных комплексов, 16 констант экстракции индивидуальных РЗЭ и 24 соответствующих параметров неидеальности.

Выбранная модель и расчетный метод позволили удовлетворительно, в пределах погрешности измерений (со средней ошибкой <20%), описать изотермы экстракции нитратов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния и иттрия, точность модели в отношении факторов разделения семи пар РЗЭ составила 15%.

### Литература

1. Копырин А.А., Комаров Е.В., Афонин М.А. Стандартизация условия определения констант протонизации этилендиаминтетрауксусной кислоты в нитратных средах // Стандартизация условий изучения комплексобразования в растворах: тез. докл. симпозиума (Красноярск, 23-24 июня 1982 г.). Красноярск: Сиб. ТИ, 1982. С. 55-56.
2. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984. С. 15.
3. Вошинин А.П. Интервальный анализ данных: развитие и перспективы // Заводская Лаборатория. 2002. Т. 68, № 1. С. 118-126.
4. Davis W. Jr., Bruin De H. J. New activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26. P. 1069-1083.
5. Davis W. Jr., Mrochek J., Hardy C.J. The system: Tri-n-butyl phosphate (TBP)-Nitric acid-water – I Activities of TBP in equilibrium with aqueous nitric acid and partial molar volumes of the three components in the TBP phase // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 2001-2014.

- Choi K., Tedder D.W. Molecular interactions in tri-n-butyl phosphate-diluent mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35, 2048-2059.
- Huang C.-H., Bautista R.G. The synergistic extraction of  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  by a mixture of tributyl phosphate and aliquat 336 in AMSCO and ammonium nitrate medium // Separation Science and Technology. 1983. Vol. 18 (14&15). P. 1667-1683.

#### **Сведения об авторах**

**Афонин Михаил Александрович,**

к.х.н., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия, [afonin56@list.ru](mailto:afonin56@list.ru)

**Шатов Владимир Викторович,**

ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

**Сибилев Александр Сергеевич,**

ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия, [asibilev@rusredmet.ru](mailto:asibilev@rusredmet.ru)

**Смирнов Александр Всеволодович,**

к.т.н., ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия, [asmirnov@rusredmet.ru](mailto:asmirnov@rusredmet.ru)

**Красников Леонид Владilenович,**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия, [leonid.krasnikov@gmail.com](mailto:leonid.krasnikov@gmail.com)

**Нечаев Андрей Валерьевич,**

к.т.н., ООО «НПК «Русредмет»», г. Санкт-Петербург, Россия, [anechaev@rusredmet.ru](mailto:anechaev@rusredmet.ru)

**Afonin Mikhail Aleksandrovich,**

PhD (Chemistry), Saint-Petersburg. State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia, [afonin56@list.ru](mailto:afonin56@list.ru)

**Shatov Vladimir Viktorovich,**

LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia, [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

**Sibilev Aleksandr Sergeevich,**

LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia, [asibilev@rusredmet.ru](mailto:asibilev@rusredmet.ru)

**Smirnov Aleksandr Vsevolodovich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia, [asmirnov@rusredmet.ru](mailto:asmirnov@rusredmet.ru)

**Krasnikov Leonid Vladilenovich,**

Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia, [leonid.krasnikov@gmail.com](mailto:leonid.krasnikov@gmail.com)

**Nechaev Andrej Valerjevich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia, [anechaev@rusredmet.ru](mailto:anechaev@rusredmet.ru)

УДК 667.622.1

## **ТИТАНОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СФЕНОВОГО И НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ**

**Л.Г. Герасимова<sup>1</sup>, Е.С. Щукина<sup>1</sup>, Ю.Г. Киселев<sup>1</sup>, М.В. Маслова<sup>1</sup>, Ю.В. Кузьмич<sup>1</sup>, А.И. Калугин<sup>2</sup>, Ю.В. Плешаков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Апатит», Кировск, Россия

#### **Аннотация**

Изучены твердофазные реакции, активируемые при обработке материалов в высокоскоростных мельницах. При исследовании систем титаносиликат – оксид цинка и диоксид титана – кремнезем в условиях механоактивации установлен механизм структурно-морфологических изменений частиц компонентов и технических свойств формирующихся при этом продуктов. Полученные результаты можно использовать при твердофазном синтезе композиционных наполнителей, в частности для герметиков, клеев и покрытий.

#### **Ключевые слова:**

механоактивация, твердофазные реакции, наполнители, герметики, анатаз, рутил, кремнезем.

# TITANIUM-CONTAINING COMPOSITES FROM PRODUCTS OF CHEMICAL PROCESSING OF SPHENE AND NEPHELINE CONCENTRATES

L.G. Gerasimova<sup>1</sup>, E.S. Schukina<sup>1</sup>, Yu.G. Kiselyov<sup>1</sup>, M.V. Maslova<sup>1</sup>, Yu.V. Kuzmich<sup>1</sup>, A.I. Kalugin<sup>2</sup>, Yu.V. Pleshakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Apatit JSC Analytical Centre, Kirovsk, Russia

## Abstract

Solid-phase reactions, activated in high-speed coarse-grinding mills, have been investigated. In studies of mechanically activated titanosilicate – zinc oxide and titanium dioxide – silica systems the mechanism of structural-morphological changes occurring in component particles and technical properties of emerging products have been established. The research findings can be used in solid-phase synthesis of composite fillers, in particular, for sealing agents, glues and coatings.

## Keywords:

*mechanical activation, solid-phase reactions, fillers, hermetics, anatase, rutile, silica.*

В последнее время твердофазные реакции, активируемые в ходе обработки материалов в высокоскоростных мельницах, приобрели особое значение. Причиной этому является перспектива использования подобного рода реакций в технологических процессах, в особенности при разработке нетрадиционных технологий, экологически чистых и экономически более выгодных по сравнению с существующими.

Изучение внешних и внутренних превращений в системе титаносиликат – оксид цинка и диоксид титана – кремнезем, глубины структурно-морфологических изменений и технических свойств формирующихся при этом продуктов являются предметом данных исследований, результаты которых можно использовать при получении композиционных наполнителей для герметиков, клеев и покрытий.

Механическую активацию смесей проводили в планетарной мельнице Pulverisette-7 с мелющими стаканами емкостью 40 мл. Масса смеси твердых компонентов, взятых на механоактивацию, составляет 6 г. Соотношение массы шаров к массе исходной смеси – 10:1. Диаметр шаров 10 мм. Скорость вращения стаканов – 600 об/мин. Продолжительность измельчения – 1 ч.

Механически активированные смеси (прекурсоры) и конечные продукты (композиции) исследованы на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-60001 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.154060$  нм,  $U = 30.0$  kV,  $I = 30.0$  mA, сканирование по оси 2-тэта в непрерывном режиме со скоростью 2.0 град/мин, шаг сканирования 0.1 градуса и заданным временем – 3 с) и с помощью растрового электронного микроскопа LEO 420 фирмы “ZEISS” (Германия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 400 фирмы “OXFORDInstrument” (Великобритания). Поверхностные свойства устанавливали по БЭТ-методу по результатам «сорбции – десорбции» азота на приборе Tristar 3020 V1.03. Характеристика объектов исследования приведена ниже.

Компонент	Характеристика	Примечание
Титаносиликатный осадок (получен из сфена по солянокислотной схеме) – ТСО	ППП – 24.53 %, $\text{TiO}_2$ – 74%	Рутил+ анатаз на превалирующем рентгеноаморфном фоне кремневой фазы
Диоксид титана – $\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$ – 14%, pH – 3.6 А-О1 $\text{TiO}_2$ – 96%	Анатаз
Кремнезем 1 (побочный продукт переработки апатита) – $\text{SiO}_2$ -1	Содержание $\text{SiO}_2$ – 82.4 ППП – 7.2, влажность – 2.6	По данным РФА примесь NaF Na=3.04%, F=2.08%
Кремнезем 2(из нефелина по сернокислотной схеме) – $\text{SiO}_2$ -2	Содержание $\text{SiO}_2$ – 83.22 ППП – 10, влажность – 4	–
Оксид цинка – ZnO	Марка Ч	–

## Результаты исследований

Механоактивация компонентов смесей сопровождается изменением крупности частиц, пластической деформацией зерен и, возможно, кристаллов веществ. При механоактивации как исходного, так и прокаленного ТСО происходит аморфизация поверхностного слоя частиц (образования новой поверхности). На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности (рис.1). За счет образования новой поверхности ускоряется перемешивание и массоперенос компонентов смеси. Образование локальных зон повышенного выделения энергии приводит к повышению температуры в точках соударения мелющих тел. Эти факторы (образование новой поверхности, выделение тепла, рост числа дефектов в кристаллах и т.п.) повышают вероятность твердофазной химической реакции. Твердофазные реакции происходят не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь в точках контакта реагирующих частиц. Так, при механоактивации смесей ТСО и оксида цинка за счет их взаимодействия происходит дезактивация поверхности частиц (например образование твердых растворов или титанатов). Этот факт отображен на рентгенограммах, свидетельствующих о повышении кристалличности образцов ТСО, с добавкой ZnO (рис.2). Показано, что после 1 ч механической активации размер кристаллитов достигает

40-100 нм в зависимости от природы (исходной твердости) исходных компонентов. Подводимая к веществу энергия канализируется в виде выделяемого тепла, роста числа дефектов, изменения морфологии частиц.

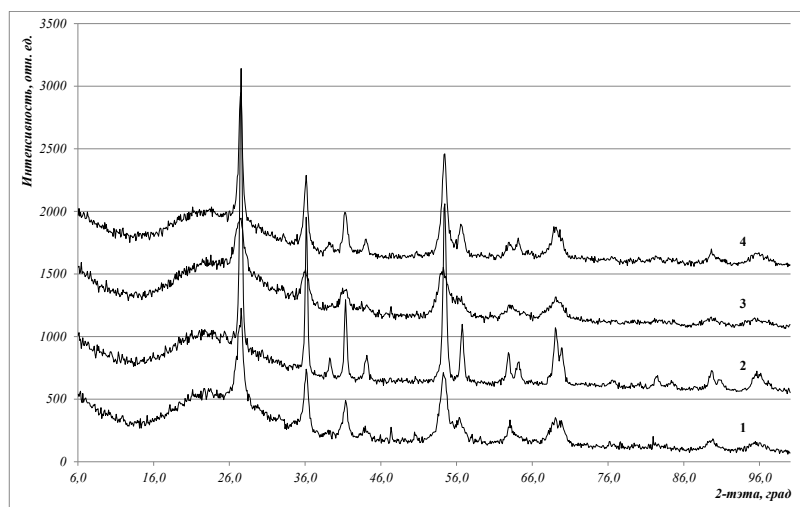


Рис.1. Рентгенограммы смесей:

1 – TCO исходный; 2 – TCO прокален при 800<sup>0</sup>С; 3 – TCO исходный активирован в течение 1 ч; 4 – TCO прокален при 800<sup>0</sup>С и активирован в течение 1ч

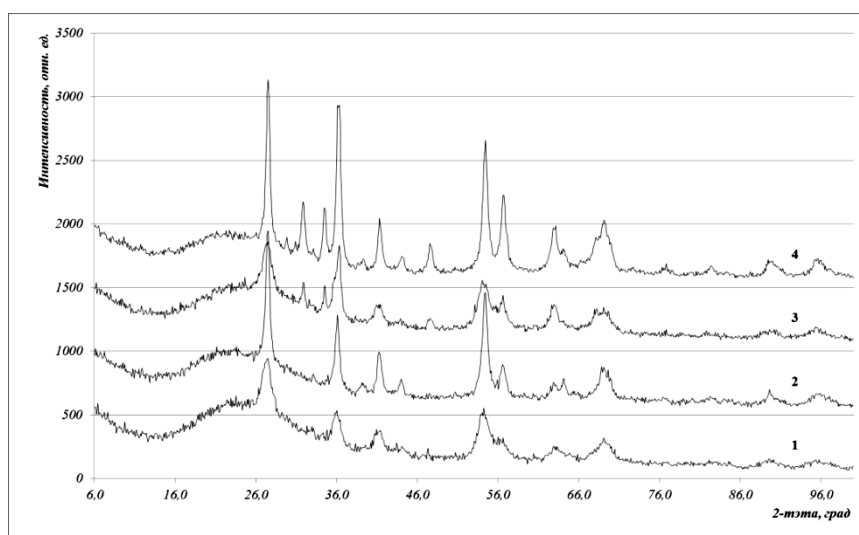


Рис.2. Рентгенограммы механически активированных смесей:

1 – TCO исходный активирован в течение 1ч; 2 – TCO активирован в присутствии ZnO (массовое отношение TCO:ZnO=1:0.12) в течение 1ч; 3 – TCO исходный активирован в течение 1ч и прокален при 800 °С; 4 – TCO прокален при 800 °С и активирован в присутствии ZnO (массовое отношение TCO:ZnO=1:0.12) в течение 1ч

После механоактивации непрокаленного TCO и его последующего термоллиза удельная поверхность частиц составляет примерно в 94.4 м<sup>2</sup>/г (табл.1). Общий объем пор – 0.14 см<sup>3</sup>/г, а их размер свидетельствует о мезопористом характере системы. S<sub>уд</sub> уменьшилась в 5 раз при использовании для измельчения прокаленного TCO. Присутствие в композиции оксида цинка привело к снижению S<sub>уд</sub> почти в 2 раза, возможно, в результате формирования новообразований на поверхности частиц, изолирующих пористую систему (общий объем пор уменьшился на 35%). Фракционный состав (лазерный анализатор дисперсности частиц SHIMADZU SALD-201V) изменяется незначительно: 1.028-1.422 мкм – 25%; 1.761-2.613 мкм – 50%; 3.273-4.19 мкм – 75%; 7-10 мкм – 100%. Судя по приведенным показателям, можно сказать, что порошки представляют собой конгломераты, сформированные за счет компенсации поверхностной энергии активированных частиц размером 20-84 нм. Причем более крупные частицы характерны для порошков с оксидом цинка. Поскольку при ультраизмельчении наблюдается некоторое «сглаживание» граней кристаллитов с приближением их конфигурации к сфере, то при расчете размера частиц с учетом их удельной поверхности использовали формулу  $D=6/S_{уд} \cdot \rho$ , где  $D$  – диаметр частиц,  $\rho$  – плотность частиц.

**Таблица 1.** Поверхностные свойства композиций

Состав образцов	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (ВЕТ)	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (по адс.)	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (по дес.)	$D$ , нм	$D_{ч-ц}$ расч., нм
1. ТСО не прокален	94.4	0.14	0.13	8.08	20.05
2. ТСО не прокален + ZnO – 1+0.12 по массе	46.02	0.09	0.09	9.94	77.58
3. ТСО прокален при 800°C	20.96	0.09	0.09	14.71	37.51
4. ТСО прокален + ZnO – 1+0.12 по массе	20.68	0.08	0.08	15.29	84.01

Показатели рН и МЧ образцов изменяются в незначительных пределах (табл.2).

**Таблица 2.** Свойства полученных композиций (получены при 800°C)

Характеристика измельчаемого материала	рН	МЧ, г/100 г продукта
ТСО не прокален	6.31	30.0
ТСО не прокален + ZnO – 1+0.12 по массе	6.41	27.5
ТСО прокален	6.39	29.7
ТСО прокален + ZnO – 1+0.12 по массе	6.46	27.0

### Получение оксидных композиций с использованием диоксида титана и кремнезема

Для получения титаносиликатной композиции путем твердофазного смешения компонентов в условиях ультраизмельчения готовились смеси оксида титана и кремнезема заданного состава ( $TiO_2:SiO_2=1:0.1-1$  по массе), которые вначале измельчали в механической ступке, после чего помещали образцы в планетарную мельницу. Полученные при ультраизмельчении композиции представляют собой порошки белого цвета. Их фазовый состав представлен в виде рентгенограмм (рис.3).

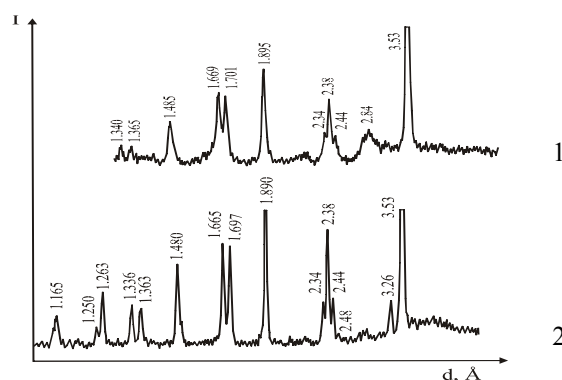


Рис.3. Рентгенограммы композиционных образцов:

1 –  $TiO_2:SiO_2$  (кремнезем 1); 2 –  $TiO_2:SiO_2$  (кремнезем 2)

В образце, для получения которого использовался кремнезем 2, при прокаливании анатаз частично переходит в рутил (до 10%). В композиции с кремнеземом 1 рутил отсутствует (рис.3 (2)).

Более высокий показатель  $S_{уд}$  у композиции с кремнеземом 2, чем у композиции с кремнеземом 1, что обусловлено неодинаковыми поверхностными свойствами исходных кремниевых компонентов (табл.3). Фракционный состав порошков ультраизмельченных оксидов ( $TiO_2:SiO_2=1:0.5$ ) практически идентичен: 1.692-1.742 мкм – 25%; 2.271-2.90 мкм – 50%; 3.255-4.008 мкм – 75%; 5-6 мкм – 100%. Однако размер частиц заметно больше, чем в случае использования ТСО. Состав и свойства композиций приведены в табл. 4.

**Таблица 3.** Поверхностные свойства композиций

$TiO_2:SiO_2$	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (ВЕТ)	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г (адс.)	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г (дес.)	$D_{пор}$ , нм	$D_{ч-ц}$ , нм
Кремнезем 1					
1:0.3	15.8	0.08	0.08	20.61	–
1:0.5	16.75	0.08	0.08	16.93	41.3
Кремнезем 2					
1:0.3	39.44	0.09	0.09	13.48	–
1:0.5	41.51	0.08	0.08	11.09	102.0

**Таблица 4.** Свойства титаносиликатных композиций

TiO <sub>2</sub> :SiO <sub>2</sub>	pH	МЧ, г/100 г продукта	TiO <sub>2</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %
Кремнезем 1				
1:0.3	6.64	26	78.81	21.18
1:0.5	6.72	27	65	34.99
Кремнезем 2				
1:0.3	5.92	22	76.82	23.17
1:0.5	6.09	26	66.64	33.35

Таким образом, показано, что методом ультраизмельчения порошков достигается высокая степень гомогенизации смесей с получением тонкодисперсных (75% фракция до 3.5-4 мкм) композиционных материалов с требуемыми для герметиков и покрытий свойствами, что обеспечит их использование при изготовлении высококачественных изолирующих материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях. В частности, для получения терморегулируемых герметиков и клеев, используемых в авиационной промышленности, в судостроении и электронике.

**Сведения об авторах**

**Герасимова Лидия Георгиевна,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)

**Щукина Екатерина Сергеевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

**Киселев Юрий Геннадьевич,**

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

**Маслова Марина Валентиновна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)

**Кузьмич Юрий Васильевич,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [kuzmich@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kuzmich@chemy.kolasc.net.ru)

**Калугин Александр Иванович,**

зам. технического директора ОАО «ФосАгро-Череповец», г. Кировск, Россия

**Плешаков Юрий Валентинович,**

к.т.н., гл. специалист аналитического центра АО «Апатит», г. Кировск, Россия

**Gerasimova Lidia Georgievna,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)

**Schukina Ekaterina Sergeevna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

**Kiselyov Yurii Gennadjevich,**

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

**Maslova Marina Valentinovna,**

Ph.D., 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, [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)

**Kuzmich Yurii Vasilevich,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [kuzmich@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kuzmich@chemy.kolasc.net.ru)

**Kalugin Aleksandr Ivanovich,**

Deputy Chief Technologist, FosAfro-Cherepovets OJSC, Kirovsk, Russia

**Pleshakov Yurii Valentinovich,**

PhD (Engineering), Chief Specialist, Apatit JSC Analytical Centre, Kirovsk, Russia

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

*Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова, Е.Ю. Ракитина, В.Т. Калинин*

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

### Аннотация

Описывается лабораторный вариант процессов переработки комплексных руд Кольского полуострова с выходом железа, алюминия. В качестве главного реагента выбран энергетически насыщенный газ, получаемый из энергоносителей низкой стоимости, некоксующийся уголь, торф и отходы древесины. Лабораторная технология разработана на 70-80%. Технично-экономические расчеты показали коммерческую привлекательность процессов. Продукты могут быть использованы в ЖКХ, металлургии и строительстве.

### Ключевые слова:

*железо, алюминий, ванадий, титан, восстановительный газ, технология.*

## PRODUCING METALS AND METAL COMPOUNDS FROM THE SOURCES OF THE KOLA PENINSULA

*N.N. Grishin, A.G. Ivanova, E.Yu. Rakitina, V.T. Kalinnikov*

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

### Abstract

Laboratory-scale processes of complex ores of the Kola Peninsula, yielding iron and aluminum, are described. The principal reagent is an energy-saturated gas, obtained from low-cost sources, mill coal, peat, and green wastes. The development level of the laboratory technology is 70-80%. Technoeconomic studies have demonstrated the commercial attractiveness of the processes. The products can be used in housing and public utilities, metallurgy and building.

### Keywords:

*iron, aluminum, vanadium, titanium, reducing gas, technology.*

### Альтернативные источники энергии для промышленной переработки полезных ископаемых

На Кольском полуострове разведаны богатые месторождения титаномагнетитов и кианитов. Традиционные технологии их переработки не всегда пригодны для практического применения.

Развиваемый нами подход заключается в получении энергонасыщенного восстановительного газа, полученного из дешевых энергоносителей и пригодного для применения в ЖКХ, с его использованием как технологического без предварительной очистки, что существенно снижает стоимость всего процесса.

На первом этапе совместно с Институтом обогащения углей РАН, Институтом теплофизики СО РАН и др. разрабатывается промышленная технология подготовки водоугольного топлива (ВУТ) и его сжигания с получением тепла для ЖКХ и энергонасыщенного восстановительного газа для промышленного восстановления руд и концентратов.

### Получение ванадия, титана, железа, алюминия нетрадиционными методами

ИХТРЭМС КНЦ РАН в тесном контакте с другими институтами КНЦ РАН (ГИ, ГоИ, ИПТЭС, ИЭП) разрабатывает технологии получения металлов: железа, титана, ванадия, алюминия, основанные на восстановлении исходных компонент с их разделением на целевые продукты требуемой степени чистоты.

Разработаны физико-химические основы, согласующиеся с литературными данными, и лабораторный вариант технологии переработки ванадийсодержащих титаномагнетитов с получением металлического железа (до 99.3% – Fe), оксида титана (до 97% – TiO<sub>2</sub>) и высокой степени извлечения пятиоксида ванадия (92%) [1, 2]. Концентрат металлического железа получается в виде порошка улучшенной структуры с остаточным содержанием ванадия в металлическом железе 0.02-0.03%. В технологии используются дешевые и доступные реагенты. Она относительно проста и может быть реализована с использованием стандартного оборудования (рис. 1).

Из хибинского титаномагнетитового концентрата получен порошок железа с содержанием Fe<sub>металл</sub> 98%, из этого порошка методом ТВЧ выплавлен слиток с содержанием Fe<sub>металл</sub> 99.9%. Из ковдорского железорудного концентрата, представленного в основном магнетитом, но богатого сульфидами, получен порошок железа с содержанием Fe<sub>металл</sub> 96.7%, из которого выплавлен слиток с содержанием Fe<sub>металл</sub> 99.8%. Из исходной руды горнодобывающей фабрики ОАО «Олкон» (г. Оленегорск) получен порошок железа с содержанием Fe<sub>металл</sub> 80%, а из железорудного концентрата получен порошок железа с содержанием Fe<sub>металл</sub> 92%. Последний результат говорит о возможности переработки по данной технологии богатых гематитовых руд или их концентратов (КМА). Согласно выполненным расчетам, окупаемость затрат на переработку 500 тыс. т хибинского титаномагнетита составляет 2 года.



С целью использования для переработки природных кианитов Мурманской области предложенного варианта технологии рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в алюмосиликатной системе с учетом муллитизации системы при высоких температурах:  $3(\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2) = 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ . Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя как две независимые подсистемы  $\text{SiO}_2\text{-C}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Для продуктов муллитизации при сравнительно низких температурах термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния:  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} + 6\text{CO}$  – с частичным образованием и транспортированием по поровому пространству монооксида кремния и последующим образованием на добавленном углероде карбида кремния  $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$ . Карбидизация алюмосиликатной матрицы позволяет получить высокотермостойкие муллитографитовые огнеупоры.

Созданием условий, обеспечивающих преимущественное образование  $\text{SiO}$  и удаление его из объема кианитовой матрицы, получен высокоглиноземистый продукт с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  95% (рис.2). После обработки его раствором соляной кислоты получен концентрат  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 > 1000$  за счет частичного удаления железа.



Рис.1. Принципиальная схема переработки ванадийсодержащих титаномагнетитовых концентратов

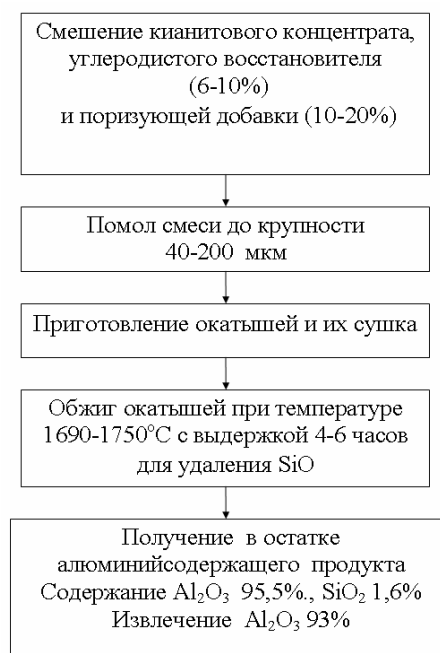


Рис.2. Принципиальная схема переработки кианитового концентрата

Химическая доводка, в том числе и с применением бифторида аммония, позволила получить алюмооксидный концентрат с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99% с выходом по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  98%. Из кейвской кианитовой руды ( $38\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $55\% \text{SiO}_2$ ) получены алюмооксидные концентраты ( $84\text{-}99\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) (табл. 1).

Таблица 1. Получение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из кианитовой руды с использованием бифторида аммония

Компоненты	Прокаливание в 3 этапа 200, 600, 800°C				Прокаливание в 2 этапа 250°C и 800°C
	кианитовая руда		обезжелезненная руда		обезжелезненная руда
	соотношение кианитовой руды к бифториду аммония				
	1:3	1:4	1:3	1:4	1:4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	93.47	94.77	98.7	99.05	98.94
$\text{SiO}_2$	0.134	0.0001	0.10	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	0.13	0.08	0.06	0.04	0.05
$\text{TiO}_2$	1.40	1.04	1.09	0.27	0.46
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.24	3.38	0.41	0.42	0.34
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	697	-	798	-	-
Выход $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	91	90	90	89	98

Разрабатывается низкотемпературная технология получения из кианитового концентрата металлургического глинозема, отвечающего требованиям электролизного производства металлического алюминия. Получен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  аморфной модификации (рис.3).

Затраты электроэнергии на производство 1 т металлического Al составляют 30 ГДж при себестоимости порядка 30 тыс. руб. за тонну, что при рыночной его стоимости 70-100 тыс руб. создает условия для организации рентабельного производства. При производстве 1 млн т алюминия окупаемость основных затрат, по нашим оценкам, составит 2-3 года с начала производства. Показатели производства силуминов напрямую из кианита еще более предпочтительны.

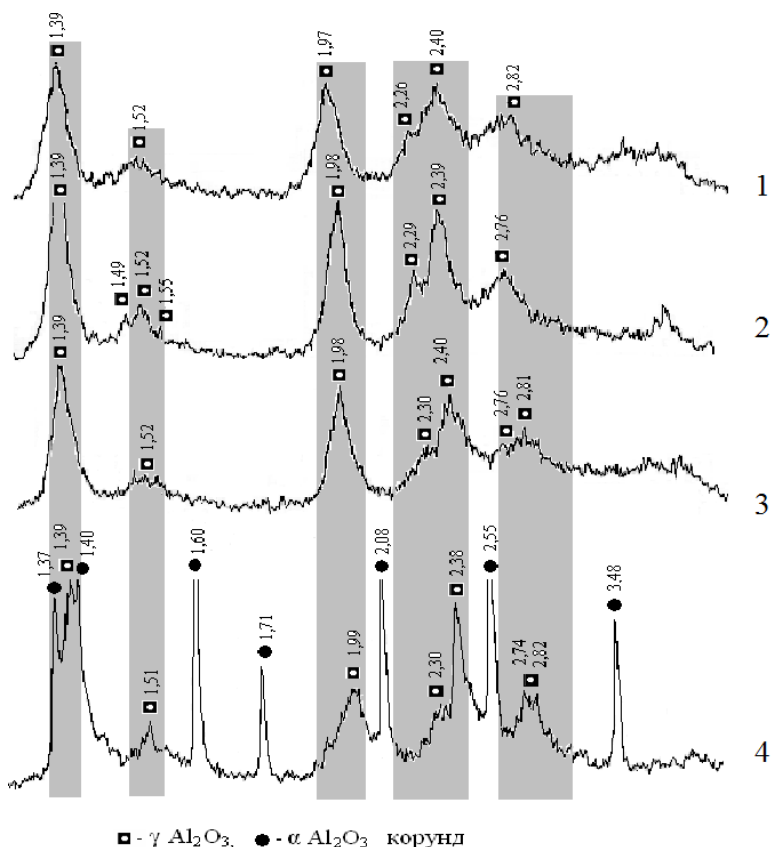


Рис3. Рентгенограмма осадка, полученного после осаждения и прокаливания при  $T=800^\circ\text{C}$ . Обжиг шихты проводили при  $T=1420^\circ\text{C}$  с подъемом температуры 6 ч и выдержкой 1 ч:  
1 – выщелачивание 1 ч; 2 – выщелачивание 2 ч; 3 – выщелачивание 2.5 ч; 4 – глинозем с алюминиевого завода г. Кандалякша

## Выводы

1. Разработаны физико-химические основы и лабораторный вариант бездоменной переработки титаномагнетитов, содержащих ванадий. Показано, что метод пригоден для переработки преимущественно гематитовых руд.

2. Ужесточением температурных условий проведены реакции окисления – восстановления. Этот метод может быть использован для переработки кианитовых руд и концентратов с получением алюмооксидных концентратов.

## Литература

- Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н. Физико-химические основы процессов восстановления окислов. М.: Наука, 1978. 132 с.
- Комплексное использование титаномагнетитов на новом этапе развития производства / В.А. Резниченко, И.А. Карязин, А.А. Морозов, Г.Б. Садыхов // Металлы. 2000. № 5. С. 3-8.

## Сведения об авторах

### Гришин Николай Никитович,

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, grishin@chemy.kolasc.net.ru

### Иванова Алла Геннадьевна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, ivanova@chemy.kolasc.net.ru

**Ракитина Елена Юрьевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,  
г. Апатиты, Россия, rakitina@chemy.kolasc.net.ru

**Grishin Nikolay Nikitovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, grishin@chemy.kolasc.net.ru

**Ivanova Alla Gennadjevna,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, ivanova@chemy.kolasc.net.ru

**Rakitina Elena Yurievna,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, rakitina@chemy.kolasc.net.ru

УДК 691.278:735.29

## **КЕРАМОВЕРМИКУЛИТ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОСЛОЙНОГО ВЕРМИКУЛИТА КОВДОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**Н.Н. Гришин, Н.Ф. Щербина, Т.В. Кочеткова**

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

### **Аннотация**

Приведены результаты исследований по влиянию серпентинита на свойства керамовермикулита. Введение природного магнийсодержащего материала в массу увеличивает прочность образцов при пониженных величинах усадки и плотности. Совместное введение серпентинита, угля (как выгорающая добавка) и нефелина позволило получить керамовермикулиты с высокими теплофизическими показателями.

### **Ключевые слова:**

*керамовермикулит, шликер, серпентинит, нефелин, обжиг.*

## **CERAMIC VERMICULITE BASED ON MIXED-LAYER VERMICULITE FROM THE KOVDOR DEPOSIT**

**N.N. Grishin, N.F. Scherbina, T.V. Kochetkova**

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

### **Abstract**

The results of research on the effect of serpentinite on ceramic vermiculite are presented. Admixing of a natural magnesium-containing material to the compound was found to enhance the sample strength while diminishing the shrinkage and density. By simultaneously adding serpentinite, coal (as a combustible additive) and nepheline we obtained ceramic vermiculite with high thermal-physical properties.

### **Keywords:**

*ceramic vermiculite, slurry, serpentinite, nepheline, sinterin.*

Известно, что силикаты магния, в том числе и серпентинитомagnesит, применяются в качестве флюса, улучшающего спекание керамических масс, а также используются в составе шихты при производстве керамической плитки и для обмазки сварочных электродов [1]. Для снижения стоимости керамовермикулита и улучшения его температуростойчивости были проведены исследования по замене магнийсодержащих компонентов шихты на природные серпентиниты с высоким содержанием оксидов магния.

Для исследований в качестве природных материалов использовали освоенные промышленно халиловские серпентиниты.

Все основные минералы серпентиновой группы имеют состав, приблизительно отвечающий формуле  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  или  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$  с приблизительным химическим составом  $MgO - 43.50\%$ ,  $SiO_2 - 43.46\%$ ,  $H_2O - 13.4\%$  [2]. В настоящее время имеется достаточно доказательств, что все серпентиновые минералы обладают слоистой структурой, главным составным элементом которой является серпентиновый слой. Одна из частей серпентинового слоя представляет собой псевдогексогональную сетку связанных друг с другом тетраэдров  $SiO_4$ . Все тетраэдры в этом слое обращены в одну сторону и соединяются с бруситовым слоем.

Бруситовый слой состоит из двух гидроксильных слоев, между которыми располагается слой атомов Mg, причем каждый атом Mg окружен шестью группами OH. Такая структура аналогична структуре вермикулита. В каждом бруситовом слое с одной стороны два из трех гидроксилы заменяются атомами кислорода, представляющими собой вершины тетраэдров  $(SiO_4)^{4-}$  [3].

Серпентин  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$  имеет пластинчатую структуру и придает растворным смесям высокую текучесть. К тому же серпентинит и по ГОСТ 2642.0-86 является огнеупорным материалом и может применяться в качестве наполнителя (вместо шамота) в жаростойких смесях для печей и каминов. В ряду традиционных наполнителей серпентин выгодно отличается низким коэффициентом теплопроводности, почти равным коэффициенту теплопроводности асбеста.

Выделяющиеся в процессе термического разложения серпентина мелкодисперсный диоксид кремния и оксид магния являются химически активными (in situ) и могут взаимодействовать с компонентами шихты с упрочняющим эффектом. Благодаря этим свойствам термоактивированный серпентин является перспективным наполнителем строительных смесей и растворов, улучшающим их физико-механические и теплофизические свойства [4].

Появление в системе огнеупорной форстеритовой структуры  $(Mg_2SiO_4)$  из термоактивированного серпентина может придавать композициям на ее основе дополнительные огнеупорные свойства.

Химический состав серпентина в мас. %:  $SiO_2$  – 36.68, MgO – 31.80, FeO+  $Fe_2O_3$  – 4.15,  $Al_2O_3$  – 0.20, CaO – 0.57, п.п.п. – 14.69.

Для изучения влияния серпентина на свойства керамвермикулита готовились смеси. Добавки вводили в количестве 10-30 мас. % сверх 100%. При добавлении серпентинита в глиняный шликер он приобретал, вследствие пластинчатой структуры серпентинита, повышенную текучесть, что обеспечивало более равномерное распределение в нем вермикулитового наполнителя и улучшало условия формования образцов.

Образцы с серпентинитом при обжиге в исследуемом интервале температур имеют достаточную прочность при пониженных величинах усадки и плотности. Изучение зависимости свойств получаемого материала от содержания добавки не установило их заметного изменения. На рис.1-3 представлен фазовый состав полученного керамвермикулита.

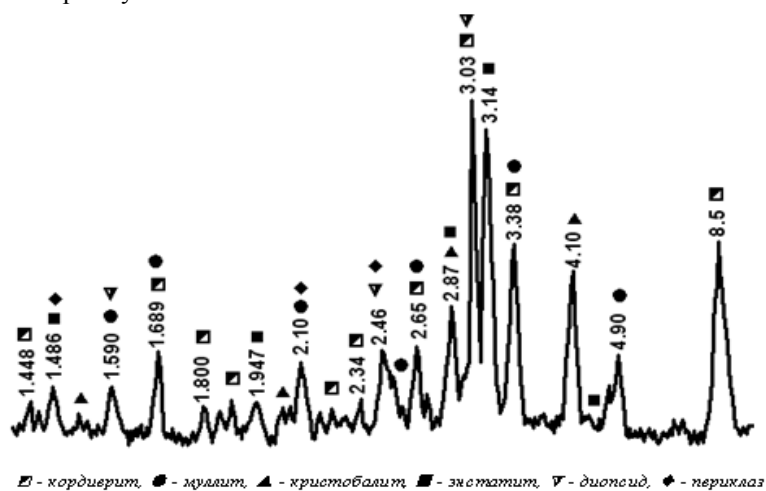


Рис.1. Рентгенограмма керамвермикулита с добавкой 10 мас. % серпентинита. Температура обжига 1200°C, выдержка 4 ч, с промежуточной выдержкой при температуре 650°C – 1 ч

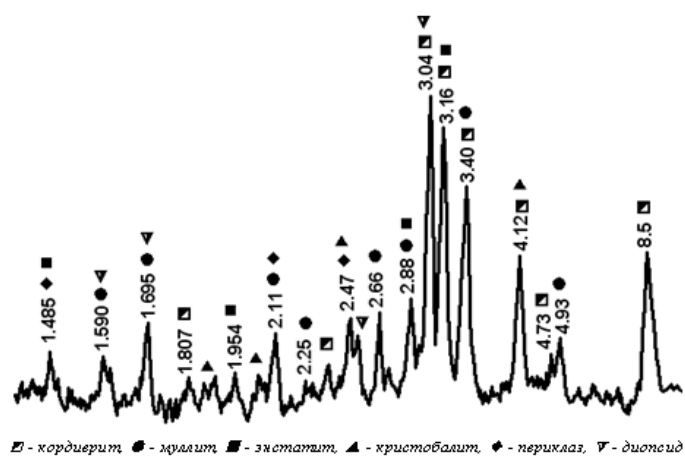


Рис.2. Рентгенограмма керамвермикулита с добавкой 20% серпентинита. Температура обжига 1200°C, выдержка 4 ч, с промежуточной выдержкой при температуре 650°C – 1 ч

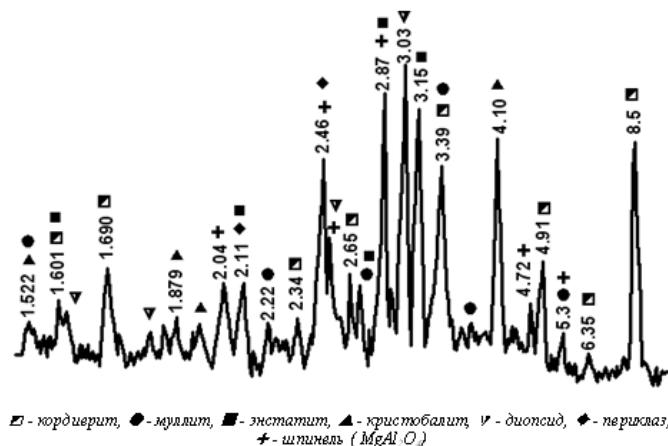


Рис.3. Рентгенограмма керамовермикулита с добавкой 30% серпентинита. Температура обжига 1200°C, выдержка 4 ч, с промежуточной выдержкой при температуре 650°C – 1 ч

Как следует из рисунков, фазовый состав образцов, содержащих разное количество серпентинита, идентичен и представлен в основном кордиеритом, в заметных количествах появляется муллит. У образцов с содержанием 30 мас. % серпентинита дополнительно присутствует шпинель.

Для снижения плотности образцов в состав, содержащий серпентинит в качестве выгорающей добавки вводили уголь в количестве 15 мас. % от веса глины. Обжиг проводили в интервале температур 1000-1200°C.

При изучении фазового состава установлено, что при введении угольной составляющей в керамическую массу в фазовом составе появляется дополнительно высокотемпературная фаза – алюмомагниева шпинель. С увеличением температуры обжига увеличивается содержание шпинели и кордиерита (рис.4).

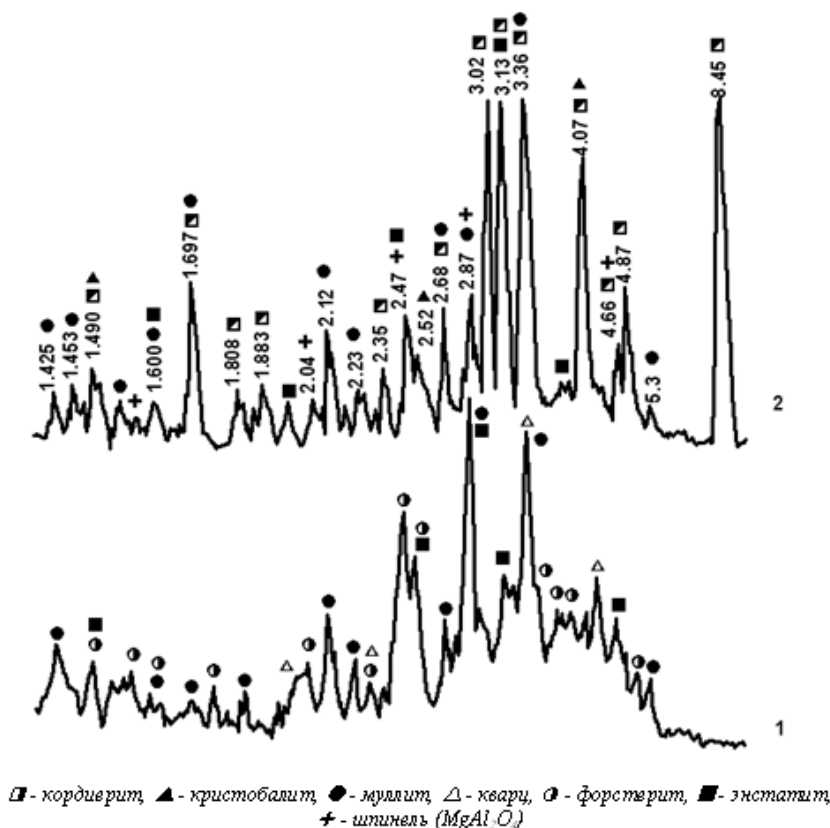


Рис.4. Рентгенограмма керамовермикулита с добавкой 10 мас. % серпентинита и 15 мас. % угля: 1 – обжиг при температуре 1000°C с выдержкой 4 ч, с промежуточной выдержкой при температуре 650°C – 1 ч; 2 – обжиг при температуре 1200°C с выдержкой 4 ч, с промежуточной выдержкой при температуре 650°C – 1 ч

При замене в керамической массе магниевых реактивов на серпентинит предел прочности при сжатии увеличился с 2.2 МПа до 5.3 МПа без увеличения значений усадки и при некотором увеличении плотности.

На рисунке 5 представлены структуры образцов керамовермикулита, содержащих серпентинит и обожженных при разных режимах.

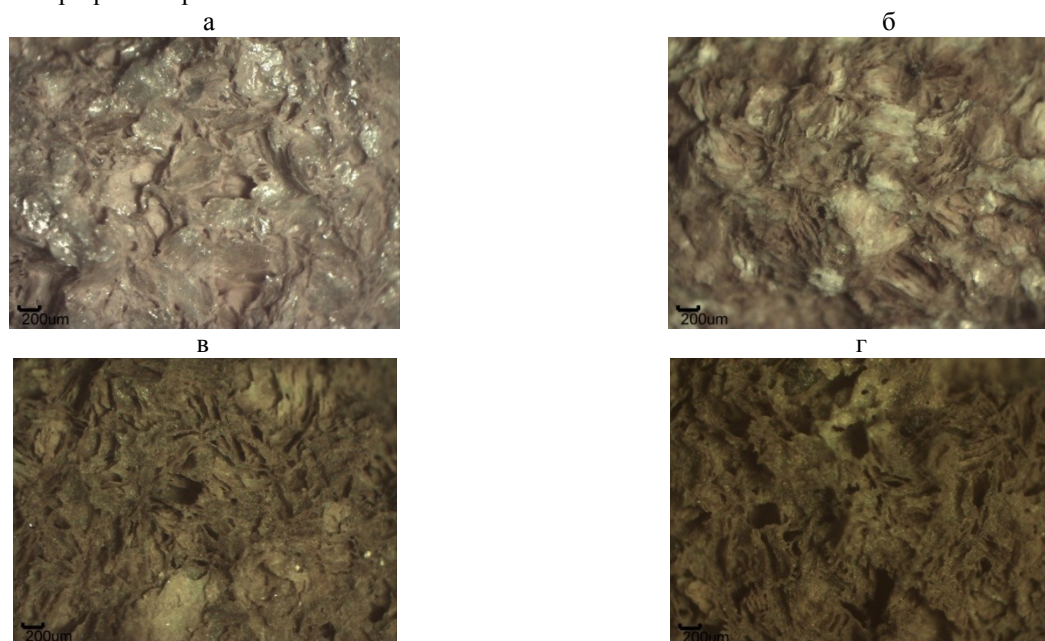


Рис.5. Структуры образцов керамовермикулита, содержащих серпентинит и обожженных при разных режимах: а – температура обжига 650°С, выдержка 2 ч; б – температура обжига конечная 1200°С, выдержка 4 ч, при 650°С – 1 ч; в – температура обжига конечная 1200°С, выдержка 1ч, при 650°С – 1 ч; г – температура обжига конечная 1300°С, выдержка 1ч, при 650°С – 1 ч

Из представленных рисунков видно, что с увеличением температуры обжига пористая структура материала сохраняется до температуры 1300°С, которую можно принять за предельную температуру применения.

В таблице 1 представлены данные зависимости теплопроводности от плотности образцов при разных температурах обжига с различными видами добавок. Из таблицы следует, что образцы с добавкой нефелина или серпентинита и угля имеют самую низкую теплопроводность. Применение этих добавок позволило увеличить предел прочности при сжатии образцов относительно образцов без добавок практически в 2 раза, снизить теплопроводность и плотность в интервале температур 1000-1100°С.

Замена магнийсодержащих реактивных материалов на природные привело к увеличению прочности образцов с 0.7-2.2 МПа до 5.3 МПа при снижении усадки. Плотность образцов с природными компонентами выше.

**Таблица 1.** Зависимость теплопроводности образцов керамовермикулита от плотности и температуры обжига

Состав шихты	Температура обжига, °С	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Вермикулит, глинистый шликер	1000	0.150	728
	1100	0.179	764
	1200	0.193	809
Вермикулит, глинистый шликер, серпентинит	1000	0.186	788
	1100	0.189	814
	1200	0.217	799
Вермикулит, глинистый шликер, серпентинит, уголь	1000	0.168	715
	1100	0.180	669
	1200	0.235	815
Вермикулит, глинистый шликер, нефелин, уголь	1000	0.135	679
	1100	0.176	745
	1200	0.171	915

## Выводы

Введение в шихту природных добавок с высоким содержанием магния за счет химической активности вновь образующихся фаз и присутствующих щелочных агентов позволило получить керамовермикулиты с высокими теплофизическими показателями (теплопроводность – 0.171-0.217 Вт/(м·°С)).

Образование при термообработке шихт, содержащих природные серпентиниты, высокотемпературных фаз (форстерита, шпинели) с температурами плавления 1900-2300°С и повышенных термомеханических характеристик образцов открывает перспективы получения на основе вермикулита и огнеупорных каолиновых глин керамовермикулита с температурой применения выше 1300°С.

## Литература

1. Егоров Ю.А. Серпентинит в защите ядерных реакторов. М., 1973. 543 с.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 1971. 329 с.
3. Брэгг У.Л., Кранингбулл Г.Ф. Структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
4. Иванова В.П., Касатов Б.К. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

## Сведения об авторах

### Гришин Николай Никитович,

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: grishin@chemy.kolasc.net.ru

### Щербина Нина Федоровна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: sherb\_nf@chemy.kolasc.net.ru

### Кочеткова Татьяна Викторовна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e-mail: Koche\_TV@chemy.kolasc.net.ru

### Grishin Nikolay Nikitovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, e-mail: grishin@chemy.kolasc.net.ru

### Sherbina Nina Fedorovna,

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, e-mail: sherb\_nf@chemy.kolasc.net.ru

### Kochetkova Tatiana Viktorovna,

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, e-mail: Koche\_TV@chemy.kolasc.net.ru

УДК 330.15

## ВОСПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РФ: ТЕКУЩИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОРМЫ РЕАЛИЗАЦИИ

*Л.В. Иванова*

*Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

### Аннотация

Рассматриваются современные проблемы воспроизводства минерально-сырьевой базы России. Становится все более очевидным, что созданный в советское время потенциал истощается и необходимо принимать меры по возобновлению эффективной работы в направлении его воспроизводства. Решение этой проблемы осложняется целым рядом обстоятельств, прежде всего нечеткостью распределения полномочий между государством и бизнесом в сфере недропользования. Требуется дальнейшее совершенствование законодательства, развитие существующих и разработка новых более эффективных форм взаимодействия государственных и бизнес-структур для достижения реальных результатов в решении проблемы воспроизводства минерально-сырьевой базы России.

### Ключевые слова:

*минеральные ресурсы, воспроизводство, государство, бизнес, недропользование.*

## REPLACEMENT OF THE MINERAL RESOURCE BASE IN THE RF: CURRENT CHALLENGES AND FUTURE FORMS OF IMPLEMENTATION

*L.V. Ivanova*

*G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### Abstract

The article discusses the current issues of replacement of the mineral resource base of Russia. It is becoming increasingly clear that the created during the Soviet period potential of mineral reserves is being exhausted and it is necessary to take measures for resumption of effective work for its replacement. Solving this problem is complicated by a number of circumstances, first of all, unclear division of responsibilities between the state and business in the sphere of subsoil use. It requires further improvement of the legislation, development of the existing and elaboration of new more efficient forms of cooperation between the state and business structures in order to achieve real results in tackling the problem of replacement of the mineral resource base of Russia.

### Keywords:

*mineral resources, replacement, the state, business, subsoil use.*

Минерально-сырьевой комплекс России является основой экономики государства. По запасам, добыче и экспорту целого ряда полезных ископаемых, прежде всего из Арктических регионов, Россия занимает лидирующее место в мире. Рациональное использование ресурсов недр создает предпосылки для развития других отраслей производственной, а также непромышленной сферы, способствует появлению значительных социально-экономических эффектов для всего общества.

Поисковые и геологоразведочные работы являются фундаментом, на котором базируется воспроизводство минерально-сырьевой базы любого государства. Однако на сегодняшний день их объем в нашей стране явно не обеспечивает в полной мере того уровня воспроизводства, которое адекватно отвечало бы потребностям и перспективам развития экономики России. На протяжении целого ряда лет добыча абсолютного большинства видов минерального сырья в стране обеспечивается в основном созданным ранее резервом запасов. Сокращение числа объектов работ по воспроизводству минерально-сырьевой базы обусловило уменьшение числа участков недр, подготовленных для передачи в недропользование, т.е. поискового задела. Проблема дефицита поискового задела находит широкое отражение в профессиональных дискуссиях. Запасы полезных ископаемых истощаются, снижаются их качественные и экономические характеристики, эффективность механизмов природопользования находится на низком уровне, что порождает сложности в обеспечении эффективного воспроизводства минерально-сырьевого потенциала. В этих условиях все более актуальной становится разработка хорошо отлаженных механизмов изучения и освоения минерально-сырьевых ресурсов [1].

Становление режима управления минерально-сырьевым потенциалом в России прошло несколько достаточно противоречивых исторических этапов и насчитывает не одно столетие.

В этом процессе можно выделить три этапа: дореволюционная Россия (1700-1917 гг.), советский период (1918-1991 гг.) и современный (включая переходный) период (1992 г. – по настоящее время).

Начало современного этапа в развитии управления недропользованием характеризуется принятием в 1992 г. закона «О недрах», который был одним из первых отраслевых законов, принятых в условиях рынка.

При плановой экономике геологоразведочная деятельность была сосредоточена на расширенном воспроизводстве минерально-сырьевой базы страны. Это привело к наличию высокого уровня подтвержденных запасов, которые эксплуатируются существующими горнодобывающими предприятиями, и созданию резерва разведанных и подготовленных к промышленному освоению месторождений.

В течение переходного периода к рыночной экономике основные положения стратегии геологической отрасли были изложены в законе «О недрах», согласно которому государство несло ответственность за геологоразведку (на ранних стадиях) совместно с частными компаниями (на более поздних стадиях).

В начале 1990-х гг. в процессе преобразований созданный в 1930-х гг. горно-геологический комплекс, который обеспечивал единое управление изучением и эксплуатацией недр, упразднен. Также прекратил существование связанный с ним механизм воспроизводства минеральных ресурсов.

Федеральные власти передали горный бизнес в частные руки и стали уделять меньше внимания геологии и воспроизводству минерально-сырьевой базы в надежде на то, что компании возьмут на себя всю тяжесть комплексных геологических исследований, которые прежде выполняло государство. Однако в период экономического спада 1990-х гг. добывающие предприятия сосредоточились на приращении добычи, сокращая прочие расходы. Целевые вложения на воспроизводство полезных ископаемых резко сократились, а объемы и качество геологоразведочных работ (ГРП), выполняемых компаниями в соответствии с проектными документами, стало невозможно контролировать.

Большие надежды правительство возлагало на рыночные изменения в системе управления недропользованием, в частности на аукционную продажу лицензионных участков под проведение ГРП. Ныне действующая в России система лицензирования недр хорошо зарекомендовала себя в процессе распределения фонда разведанных и предварительно оцененных месторождений, а также большинства перспективных участков по всем важнейшим, прежде всего экспорто-ориентированным, видам сырья. Однако эта система, основанная на пассивном спросе рынка и на расплывчатом разграничении полномочий между государством и бизнесом, не представляется эффективной в отношении воспроизводства минерально-сырьевой базы (МСБ).

До настоящего времени не существует четкого разграничения полномочий между государством и бизнесом в сфере воспроизводства МСБ. Геологические изыскания осуществляются как за счет федерального бюджета, так и за счет недропользователей (на основе лицензий). При этом сегодня в России поисками и разведкой преимущественно занимаются крупные компании. Малый бизнес в основном предоставляет сервисные услуги. Так сложилось после распада СССР, после разрушения государственной геологической службы. За рубежом картина совершенно иная. В области организации и проведения ГРП лидерство принадлежит малым, так называемым юниорным компаниям.

С 1994 г., судя по физическим объемам геологоразведочных работ, отрасль находилась в состоянии стагнации, ожидания разработки государственной политики в сфере геологического изучения недр и воспроизводства МСБ, которая определила бы направление движения: либо в сторону развития рыночных отношений, либо в сторону возвращения к централизованной системе управления.



Возникающие и сохраняющиеся проблемы геологической подвергаются анализу в работах ведущих российских ученых и геологов-практиков [2-4]. Спектр мнений очень широк, различные авторы предлагают различные, иногда не совместимые друг с другом пути решения проблем минерально-ресурсного сектора. Например, некоторые эксперты выступают за необходимость восстановления геологии как сектора национальной экономики, управляемого отдельным министерством и финансируемого из государственного бюджета, как это было в СССР [5].

Однако в практике других государств отдельные министерства геологии являются редким исключением. Как правило, проблемы геологического характера на национальном и региональном уровнях разрешаются соответствующими подразделениями в структуре министерств или ведомств, занимающихся вопросами геологии, горнодобывающей промышленности и связанными с ними видами деятельности. В любом случае полное исключение государства из участия в геологоразведочной деятельности не может служить решением проблемы.

Согласно экспертным оценкам, в настоящее время структура геологической отрасли России по объемам выполняемых работ выглядит следующим образом: государственный сектор (ОАО «Росгеология», федеральные государственные унитарные предприятия, НИИ, учреждения) – 10%; корпоративный сектор – 15%; частный сектор – 75%. Структура затрат на геологоразведочные работы: федеральный бюджет – 10-11%; бюджеты субъектов Федерации – 1%; государственные добывающие компании – 12-13%; частные инвестиции – около 75% [3]. Таким образом, в стране отсутствует единый орган государственного управления в сфере геологического изучения недр. Хотя формально – это Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра), фактически оно контролирует ситуацию только в сфере госзаказа, т.е. 10-11% объемов геологоразведочных работ.

Мурманская область – один из наиболее развитых горнорудных районов РФ. На базе разведанных месторождений действуют горно-обогачительные предприятия, являющиеся градообразующими для ряда городов и поселков, в которых проживает треть населения области. Продукция Кольского горно-металлургического комплекса (ГМК) составляет свыше 60% промышленного производства области.

Несмотря на то что предприятия ГМК на ближайшие годы обеспечены минерально-сырьевой базой, в перспективе серьезность проблемы ее истощения будет возрастать. Уже на сегодняшний день наблюдается истощение МСБ горнопромышленного комплекса по традиционным для области видам сырья (медно-никелевые, апатитовые и железные руды) и существенное снижение уровней и темпов ее воспроизводства.

Высокорентабельная часть большинства крупных и уникальных месторождений традиционных видов сырья существенно истощена в ходе многолетней интенсивной эксплуатации. В связи с переходом к отработке глубоких горизонтов и подземной добыче полезных ископаемых значительно увеличиваются прямые производственные затраты и капитальные вложения, сохраняется тенденция к ухудшению качества добываемых руд и усложняются условия их разработки. Все это ведет к снижению рентабельности производства, удорожанию конечной продукции предприятий и, как следствие, к потере конкурентоспособности на внутреннем и внешнем рынках [6].

Поэтому одной из основных задач, связанных с использованием полезных ископаемых на территории области, является геологическое изучение недр и воспроизводство МСБ.

Общероссийская ситуация с финансированием геологоразведочных работ находит свое отражение в регионах, экономика которых базируется на использовании минерально-сырьевых ресурсов. Данные о структуре затрат на ГРП по России в целом в полной мере подтверждаются соответствующими данными по Мурманской области. Динамика структуры затрат на ГРП в регионе представлена в табл.

Динамика структуры затрат на ГРП в Мурманской области, тыс. руб.

Объем финансирования	2010 г.	%	2011 г.	%	2012 г.	%	2013 г.
Федеральный бюджет	51400	10.15	47500	6.42	104100	9.1	–
Региональный бюджет	1750	0.35	–	–	–	–	–
Внебюджетные источники (собственные средства недропользователей и инвестиции)	453576	89.5	692 499	93.58	1042078	90.9	–
Итого	506726	100.00	739999	100.00	1146178	100.00	1062952

В 2010 г. по отношению к работам 2009 г. (546 980 тыс. руб.) стоимость выполненных работ уменьшилась на 40 254 тыс. руб. или на 7.4%; по отношению к работам 2008 г. (1 869 490 тыс. руб.) объем финансирования уменьшился на 1 362 764 тыс. руб., т.е. сократился в 2.7 раза. Причина уменьшения – последствия мирового финансового кризиса.

Геологическое изучение недр и воспроизводство МСБ на территории Мурманской области осуществляется проведением поисковых работ наиболее перспективных с точки зрения инвестиционной привлекательности видов полезных ископаемых (черные, цветные, редкие и благородные металлы, алмазы, апатит). Работы в этом направлении проводятся за счет собственных средств недропользователей и инвестиций. По фактическому объему финансирования в 2013 г. наибольшие затраты на ГРП на черные, цветные и редкие металлы, что составляет 39% от всего объема финансирования. Поскольку недропользователи прежде всего

заинтересованы в воспроизводстве своей собственной МСБ, объемы проводимых ГРР зависят от их решений. Например, по данным за 2013 г., планировалось в 2014 г. сократить финансирование ГРР за счет собственных средств предприятий в 2 раза [6].

В современных условиях не вызывает сомнения необходимость взаимодействия государства и бизнеса в сфере недропользования. В определенной мере она сегодня существует, но необходимо дальнейшее развитие государственно-частного партнерства. Специалистами предлагаются, например, такие формы: сосредоточение основных усилий Федерального агентства по недропользованию на проведении поисковых работ с геолого-экономической оценкой полученных результатов и широким привлечением горнодобывающих компаний к последующим работам по оценке и разведке выявленных месторождений; либерализация системы лицензирования недр с целью привлечения бизнеса к работам на ранних этапах ГРР [3, 6].

При сложившихся непростых экономических условиях трудно рассчитывать на то, что государство значительно увеличит расходы на начальные этапы геологического изучения недр, поэтому либерализация в сфере недропользования на ранних этапах ГРР, уступка ряда позиций бизнесу с передачей ему обязанностей, полномочий и прав на пользование открытиями представляется разумным шагом на пути решения проблемы воспроизводства МСБ. Безусловно, наиболее эффективно было бы сочетать меры по обоим направлениям.

Отправным пунктом этого процесса должен стать анализ реального состояния МСБ и мониторинг происходящих в ней изменений. Необходимо обоснование внутренних тенденций, сопоставление их с мировыми тенденциями и обоснование сбалансированности состояния трех структурных частей МСБ (разведанной, предварительно оцененной и прогнозной) в зависимости от планируемых объемов добычи. Существующая законодательная база, регламентирующая взаимодействие государства и бизнеса в изучении и освоении минерально-сырьевых ресурсов, помимо закона «О недрах» включает: «Основы государственной политики в области использования минерального сырья и недропользования», «Стратегию развития геологической отрасли до 2030 года», «Долгосрочную государственную программу изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы России на основе баланса потребления и воспроизводства минерального сырья». Ее дальнейшее совершенствование также должно стать одним из первых шагов на пути достижения реальных результатов в решении проблемы воспроизводства МСБ России.

## **Литература**

1. Сухорученков А.И., Корнилов Н.П., Евсин В.Г. Проблемы и пути совершенствования законодательной базы в сфере недропользования [Электронный ресурс] // Горный журнал. 2009. № 5. С. 8-12 // Руда и Металлы: сайт. URL: <http://www.rudmet.ru/journal/555/article/6037/> (дата обращения: 02.09.2015).
2. Наталенко А.Е. Взаимодействие государства и бизнеса в изучении и освоении минерально-сырьевых ресурсов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2013. № 1. С. 12-16.
3. Орлов В.П. К вопросу о минерально-сырьевой политике и главных проблемах минерально-сырьевой базы // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2014. № 2. С. 4-6.
4. Чернявский А.Г. О необходимости восстановления государственной системы изучения недр // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2014. № 4. С. 23-27.
5. Оганесян Л.В. Главные ориентиры системного геологического изучения недр // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2013. № 1. С.48-51.
6. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2013 году [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии Мурманской области: офиц. сайт. URL: <http://mpr.gov-turgma.ru/upload/iblock/cb5/Доклад%20о%20состоянии%20и%20об%20охране%20окружающей%20среды%20Мурманской%20области%20в%202014%20году.pdf> (дата обращения: 02.09.2015).

## **Сведения об авторе**

**Иванова Людмила Викторовна,**

к.э.н., Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [ivanova@iep.kolasc.net.ru](mailto:ivanova@iep.kolasc.net.ru)

**Ivanova Ludmila Victorovna,**

PhD (Economics), G.P. Luzin Institute for Economic Studies of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [ivanova@iep.kolasc.net.ru](mailto:ivanova@iep.kolasc.net.ru)

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ СОЧЕТАНИЯ ГИДРО- И ПИРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

С.А. Красиков<sup>1</sup>, В.А. Матвеев<sup>2</sup>, Д.В. Майоров<sup>2</sup>, Е.М. Жилина<sup>1</sup>, С.Н. Агафонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

Проанализирована перспективность сочетания гидрохимической обработки и алюминиотермического восстановления в технологии комплексной переработки эвдиалитового сырья. Выявлено, что после кислотного разложения и обработки в автоклаве соли редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов переходят в раствор, а соли циркония, титана, ниобия гидролизуются и концентрируются вместе с кремнеземом в нерастворимом осадке. Проплавление нерастворимого осадка с алюминием и добавки флюсующих компонентов позволяют получить ферросплав с содержанием циркония более 20% и титана около 6%, пригодный для использования в качестве лигатур при получении специальных сталей. Извлечение циркония в сплав составит более 80%, а титана, железа, марганца и ниобия – более 90%.

### Ключевые слова:

эвдиалитовый концентрат, кислотное разложение, автоклав, сепарирование, алюминиотермическое восстановление, плавка, сплав, шлак.

## PROSPECTS OF COMBINATION HYDRO- AND PYROCHEMICAL METHODS AT THE PROCESSING EUDIALYTE CONCENTRATES

S.A. Krasikov<sup>1</sup>, V.A. Matveev<sup>2</sup>, D.V. Mayorov<sup>2</sup>, E.M. Zhilina<sup>1</sup>, S.N. Agafonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

Prospects of combination of hydrochemical treatment processing and aluminothermic reduction in technology of complex processing of eudialyte raw materials, are analysed. It is revealed that after acid decomposition and processing in the autoclave the salt of rare-earth, alkaline and alkaline-land elements pass into solution and salts of zirconium, titan, niobium hydrolyze and concentrate together with silicon dioxide in an insoluble deposit. Melting of an insoluble deposit with aluminum and additives of flux components allows to receive a ferroalloy with the content of zirconium more than 20% and titan about 6%, suitable for use as ligatures at processing of special steels. Extraction of zirconium in an alloy will make more than 80%, and the titan, iron, manganese and niobium – more than 90%.

### Keywords:

eudialyte concentrate, acid decomposition, autoclave, separation, aluminothermic reduction, melting, alloy, slag.

Эвдиалитовые руды месторождений Кольского полуострова являются перспективным сырьем для получения редкоземельных элементов (РЗЭ), различных соединений циркония, ниобия, титана, кремния и ряда других элементов. Большинство известных способов гидрохимической переработки эвдиалитового концентрата (ЭК) основано на его кислотной обработке, в ходе которой цирконий, ниобий, титан и другие элементы с одной стороны и РЗЭ с другой стороны распределяются в том или ином соотношении между раствором и осадком. При этом возникает проблема селективного разделения циркония, а также других элементов и РЗЭ, которая решается путем проведения после кислотной обработки значительного числа операций и требует сложного аппаратного оформления [1, 2]. В этой связи значительный интерес представляет разработка метода, который позволит отделить РЗЭ от других элементов на начальных стадиях технологии.

Известен способ переработки ЭК, заключающийся в двухстадийной обработке ЭК 20-30%-й соляной или азотной кислотой с промежуточной сушкой образующегося продукта разложения при температуре 150-200°C [3]. При сушке в указанных условиях соответствующие соли РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов остаются без изменения, в то время как соли циркония, ниобия и других элементов разлагаются до гидроксидов. Полученную сухую массу выщелачивают водой или оборотной промывной водой с переводом в водный раствор редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов. Нерастворимый остаток отделяют фильтрацией от раствора РЗЭ и промывают. Оставшиеся в нерастворимом остатке соединения циркония, ниобия и других элементов повторно выщелачивают минеральной кислотой и полученный раствор перерабатывают любым известным методом. Существенным недостатком этого метода является необходимость регенерации из газовой фазы соляной или азотной кислоты, выделяющейся в процессе сушки, а также неясность путей использования кремнеземсодержащей составляющей ЭК.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН и Институте металлургии УРО РАН разработан альтернативный метод переработки ЭК [4]. Суть его заключается в следующем. Эвдиалитовый концентрат разлагают 25-37%-й соляной или 35-60%-й азотной кислотой при расходе 90-110% от стехиометрического количества, что обеспечивает практически полное разложение кислоторастворимой части концентрата. Гелеобразный продукт разложения подвергают водной обработке в автоклавных условиях при температуре 175-250°C в течение 1-4 ч. В этих условиях соли РЗЭ, щелочных и щелочноземельных элементов переходят в раствор, а соли циркония, ниобия и других металлов гидролизуются и концентрируются вместе с кремнеземом в нерастворимом осадке. Исследованиями установлено, что основными фазами нерастворимого остатка являются циркон –  $ZrSiO_4$ , ниобийсодержащий анатаз –  $Ti(Nb)O_2$  и кремнезем –  $SiO_2$ . После отделения от раствора солей РЗЭ нерастворимый остаток подвергался мокрому гравитационному сепарированию с получением 2 или 3 фракций, содержащих около 50%  $SiO_2$ . Анализ полученных составов предопределил перспективность постановки исследований по дальнейшей переработке продуктов гидрохимии пирометаллургическими способами [5-8].

Ранее выполненные работы показали, что применение алюминотермического восстановления [7, 8] при переработке эвдиалитовых концентратов позволяет получить сплавы (табл.), содержащие железо, марганец, цирконий, титан, ниобий и кремний. Низкое содержание кислорода и азота в сплавах свидетельствовало о незначительном количестве неметаллических включений и, соответственно, перспективности использования таких сплавов в качестве лигатур при получении специальных сталей [9]. Извлечение циркония в сплав достигало более 70%, а титана, марганца и ниобия – более 80%. Стронций, редкоземельные металлы и радионуклиды в виде урана и тория после восстановления ЭК алюминием практически полностью переходили в оксидный продукт – шлак.

Химический состав (мас. %) сплавов алюминотермической плавки эвдиалитового концентрата

Сплав	Zr	Ti	Fe	Mn	Nb	Si	Al	O	N
1	21.0	6.0	30.2	5.3	2.1	34.0	1.1	–	–
2	15.4	5.1	14.6	6.1	2.6	44.0	0.5	0.001	0.001

Следует отметить, что металлотермический процесс имеет сложный характер и совместное восстановление элементов требует дальнейшего изучения. В частности, эффективная реализация металлотермического процесса во многом зависит от физико-химических свойств образующихся продуктов и их состава, что отражается на формировании монолитного слитка металла и хорошо отделении его от шлака. Например, увеличение содержания железа в металле способствует росту плотности сплавов и межфазного натяжения между металлической и шлаковой фазами [10], что должно облегчать разделение этих фаз. Выявленная тенденция указывает на необходимость оптимизации содержания оксидов железа в шихтовых материалах при металлотермической плавке ЭК, так как излишнее увеличение количества  $Fe_xO_y$  не способствует росту извлечения в металл циркония и титана [7, 8] и будет также приводить к увеличению расхода восстановителя – алюминия. Другое важное направление – установление последовательности образования интерметаллических соединений при восстановлении металлов из силикатных соединений. Решение этой задачи позволит выявить преобладающее образование интерметаллидов и найти рациональные пути получения востребованных продуктов при пирометаллургической переработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН по проекту № 15-11-3-26 Программы УрО РАН "Фундаментальный базис инновационных технологий оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья".

## Литература

1. Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата // Химическая технология редкометалльного сырья. М.; Л: Наука, 1966. С. 5-26.
2. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита / В.И. Захаров, Г.С. Скиба, А.С. Соловьев и др. // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 25-29.
3. Пат. Рос. Федерация. № 2040568, С22В 59/00, 34/14. Способ переработки эвдиалитового концентрата / Чекмарев А.М., Чижевская С.В., Поветкина М.В. и др. № 93008059/02; заявл. 10.02.1993; опубл. 10.07.1995, Бюл. № 21.
4. Пат. Рос. Федерация. № 2522074, С22В 59/00, С22В 34/14, С22В 3/06. Способ переработки эвдиалитового концентрата / Матвеев В.А., Калинин В.Т., Майоров Д.В., Красиков С.А. № 2013121367/02; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19.
5. О возможности пирометаллургической переработки эвдиалитовых концентратов / С.А. Красиков, Н.В. Магушкина, Е.А. Кузас, С.Н. Агафонов, В.И. Захаров, А.И. Николаев, А.Р. Алишкин // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 27-30 ноября 2010 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2010. С. 46-47.
6. Фазообразование при карботермическом восстановлении эвдиалитового концентрата / С.А. Красиков, А.Г. Уполовникова, О.А. Ситникова, А.А. Пономаренко, С.Н. Агафонов, С.В. Жидовинова, Д.В. Майоров // Металлы. 2013. № 4. С. 8-12.

7. Использование алюминотермического восстановления при переработке эвдиалитового концентрата / С.А. Красиков, А.А. Пономаренко, С.Н. Агафонов, О.А. Ситникова, С.В. Жидовинова, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров // Материалы 2-й Российской конф. с междунар. участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 80-81.
8. Поведение элементов при алюминотермическом восстановлении эвдиалитового концентрата / С.А. Красиков, А.Г. Уполовникова, С.Н. Агафонов, С.В. Жидовинова, В.А. Матвеев // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 62-66.
9. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Metallurgy, 1988. 784 с.
10. Influence of the physical-chemical parameters on the aluminothermic reduction of eudialyte concentrate / S. Krasikov, E. Zhilina, S. Agafonov, V. Chentsov, A. Postnikova // Proceedings of the 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy (Bor Lake, Serbia, 1-4 October 2014). Bor Lake, 2014. P. 116-119.

#### **Сведения об авторах**

##### **Красиков Сергей Анатольевич,**

д.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru

##### **Матвеев Виктор Алексеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, matveev@chemy.kolasc.net.ru

##### **Майоров Дмитрий Владимирович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, mayorov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Жилина Екатерина Михайловна,**

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, ezhilina@bk.ru

##### **Агафонов Сергей Николаевич,**

к.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, agafonovs@yandex.ru

##### **Krasikov Sergey Anatolyevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, sankr@mail.ru

##### **Matveev Victor Alekseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, matveev@chemy.kolasc.net.ru

##### **Mayorov Dmitriy Vladimirovich,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, mayorov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Zhilina Ekaterina Mihailovna,**

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, ezhilina@bk.ru

##### **Agafonov Sergey Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, agafonovS@yandex.ru

УДК 546.161 + 661.482

## **ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

**Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

#### **Аннотация**

Представлены результаты исследования гидродифторидного вскрытия шеелита, вольфрамитов, ильменита, сфена, перовскита, лопарита, бадделеита, датолита, кристаллического кварца, высокоуглеродистых пород, золото- и серебросодержащих техногенных отходов. Установлено, что при фторировании образуются фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые обеспечивают селективную растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Показано, что вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония протекает при низких температурах и позволяет по сходным схемам извлекать или концентрировать все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов.

#### **Ключевые слова:**

*полиметаллическое минеральное сырье, высокоуглеродистое минеральное сырье, техногенные отходы, гидродифторид аммония, фторирование, фтораммониевые соли.*

# AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE – THE PERSPECTIVE REAGENT FOR PROCESSING AND CONCENTRATION OF THE USEFUL COMPONENTS OF POLYMETALLIC AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS

G.F. Krysenko, D.G. Epov, M.A. Medkov

Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

## Abstract

The data on investigation of ammonium hydrodifluoride processing of scheelite, wolframite, ilmenite, sphene, perovskite, loparite, baddeleyite, datolite, crystal quartz, high-carbonaceous raw materials, gold- and silver-containing technogenic waste, are presented. It was stated that fluorination with ammonium hydrodifluoride produced ammonium fluoro- or oxofluorometallates which provide solubility of products and possibility of separation of mixes by sublimation. It was shown that the process of breakdown with ammonium hydrodifluoride proceeds at low temperatures and allows to extract or concentrate all valuable components as final oxides or intermediate simple and complex fluorides by similar schemes.

## Keywords:

*polymetallic raw materials, high-carbonaceous raw materials, technogenic wastes, ammonium hydrodifluoride, fluorination, fluoroammonium salts.*

Актуальность данного исследования обусловлена тем, что применяемые в настоящее время технологии переработки минерального сырья пригодны только для определенных типов руд с жесткими требованиями по качеству их обогащения, а вовлечение в переработку нетрадиционного полиметаллического сырья, тем более техногенного, не позволяет эффективно использовать мировой опыт в технологии его переработки и требует создания принципиально новых технических решений для рационального и эффективного использования такого минерального сырья.

Обзор научной литературы показывает, что в последние годы наблюдается всплеск исследований по фторированию минерального сырья [1]. В последнее десятилетие фторидные технологии стали интенсивно использоваться не только в атомной энергетике, но и в промышленности многих стран. Фторидные технологии позволяют получать вещества высокой чистоты, поскольку физико-химические свойства фторидов металлов более приемлемы для выделения, очистки и получения готовых продуктов, чем свойства хлоридов. В качестве основных фторирующих реагентов применяют  $F_2$ , безводный HF, фтористоводородную кислоту и  $NH_4HF_2$ .

Цель данной работы заключалась в исследовании условий гидродифторидного вскрытия и возможности комплексной переработки различных видов полиметаллического и техногенного сырья с получением продуктов высокого качества и концентрированием полезных компонентов.

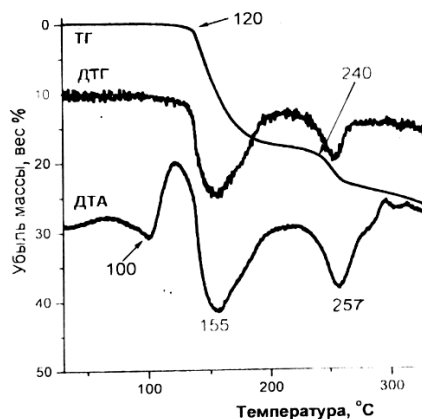
Гидродифторид аммония  $NH_4HF_2$  – кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств: температура плавления  $126.2^\circ C$ , температура кипения  $238^\circ C$  (кипение сопровождается разложением на  $NH_3$  и HF), хорошая растворимость в воде (434 г/л). Немаловажное значение имеет также относительно невысокая стоимость гидродифторида аммония и тот факт, что он является побочным продуктом многих фторидных производств.

Физико-химической основой процесса фторирования гидродифторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с  $NH_4HF_2$  образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония [2], которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов. Золото и другие благородные металлы с гидродифторидом аммония не взаимодействуют и, в отличие от фтораммониевых солей, не переходят в раствор, а собираются вместе с устойчивыми к фторированию этим реагентом минералами в виде нерастворимого или нелетучего остатка. Таким образом, с учетом различий в физико-химических свойствах фторометаллатов аммония можно подобрать условия для полного разделения профторированного гидродифторидом аммония минерального продукта на индивидуальные компоненты или сконцентрировать часть ценных компонентов в остатке.

Вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами: фторирование протекает при температуре не выше  $200^\circ C$ , а некоторые реакции даже при комнатной температуре, побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза. Выделение  $NH_4F$  при гидролизе фтораммониевых солей или  $NH_3$  и HF при термическом разложении этих веществ создают благоприятные условия для регенерации  $NH_4HF_2$  и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем.

Авторами проведены исследования гидродифторидного вскрытия шеелита, вольфрамит, ильменита, сфена, перовскита, лопарита, бадделеита, датолита, кристаллического кварца, высокоуглеродистых пород, золото- и серебросодержащих техногенных отходов и золошлаковых отходов ТЭЦ.

Термогравиметрическое исследование показало, что фторирование всех минералов гидрофторидом аммония сопровождается выделением тепла. В качестве примера на рисунке приведена термограмма процесса фторирования перовскитового концентрата.



Термограмма взаимодействия перовскитового концентрата с  $NH_4HF_2$

Многие реакции начинаются при плавлении реагента и с максимальной скоростью протекают при повышении температуры до определенных значений, не превышающих  $200^{\circ}C$ . Так, реакции кварца с  $NH_4HF_2$  в зависимости от степени кристалличности  $SiO_2$  протекают в различных температурных интервалах: мелкодисперсный аморфный  $SiO_2$  («белая сажа») начинает фторироваться при  $50^{\circ}C$ , кварцевый песок – при  $110^{\circ}C$  с максимальной скоростью соответственно при  $95$  и  $140^{\circ}C$ . Наиболее высокая температура начала фторирования у халцедона, она составляет  $170^{\circ}C$ . Некоторые реакции начинаются уже при комнатной температуре (гель-циркон, кварц, ильменит, лопарит). Кинетические параметры процессов фторирования минералов гидрофторидом аммония приведены в табл.1.

Таблица 1. Кинетические параметры фторирования минералов гидрофторидом аммония

Минерал	$E_{акт.}$ , кДж/моль	Константа скорости $\cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>							
		температура, $^{\circ}C$							
		100	120	130	140	150	160	170	200
Ильменит	58.9	1.34	–	4.77	–	–	26.35	36.47	–
Сфен	68.5	–	–	5.59	7.64	–	23.93	–	–
Рутил	89.3	–	–	0.17	–	–	0.25	0.77	3.89
Перовскит	69.1	–	–	2.58	8.61	13.16	19.96	–	–
Лопарит	35.6	–	–	–	23.86	39.04	48.76	56.12	–
Бадделеит	35.1	–	4.89	–	–	23.06	–	48.75	70.66
Халцедон	22.2	–	3.29	–	–	–	–	7.37	8.93
Датолит	42.6	1.28	–	43.57	62.44	–	–	–	–

Из приведенной таблицы видно, что сфен по своим кинетическим параметрам мало отличается от ильменита – оба фторируются примерно с одной скоростью. А вот скорость фторирования рутила много ниже, чем у сфена или ильменита, поэтому гидрофторид аммония более подходит не для фторирования рутила, а для его очистки от примесей, в том числе от анатаза, что также может представлять интерес.

Невысокие значения энергии активации реакций взаимодействия исследованных минералов с гидрофторидом аммония указывают на то, что эти минералы довольно легко могут вскрываться этим фторирующим реагентом. Активность гидрофторида аммония сравнима с фтористоводородной кислотой. Например, разложение ильменита расплавленным  $NH_4HF_2$  (температура  $\geq 126^{\circ}C$ ) и HF-кислотой характеризуется примерно одинаковой энергией активации (52.6 и 58.8 кДж/моль), но очевидно, что в отношении безопасности процесса и дальнейших переделов гидрофторидный способ обладает неоспоримыми преимуществами.

Нами было установлено, что взаимодействие минералов с гидрофторидом аммония протекает с образованием фторо- или оксофторометаллатов аммония и только в случае щелочных и щелочноземельных элементов образуются простые фториды; побочные продукты фторирования не содержат фтора: фторирование всегда сопровождается выделением только паров воды и аммиака (иногда только воды), а это унифицирует подход к конструированию соответствующих аппаратов – фтораторов – и позволяет использовать побочные продукты процесса фторирования в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза. Уравнения изученных реакций взаимодействия с гидрофторидом аммония промышленно важных минералов приведены в табл.2.

Таблица 2. Уравнения реакций фторирования минералов гидрофторидом аммония

Минерал	Уравнение реакции
Шеелит	$\text{CaWO}_4 + 3.5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 + \text{CaF}_2 + 0.5 \text{NH}_3\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Вольфрамит	$(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4 + 5 \text{NH}_4\text{HF}_2 \xrightarrow{0.25 \text{O}_2}$ $= (\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 + 0.5 (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 0.5 \text{NH}_4\text{MnF}_4 + 2.5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Ильменит	$\text{FeTiO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + \text{NH}_3\uparrow + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Сфен	$\text{CaTiSiO}_5 + 7 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3\uparrow + 5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Перовскит	$\text{CaTiO}_3 + 4.5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7 + 1.5 \text{NH}_3\uparrow + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Лопарит	$(\text{Na, Ce, Ca})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5 + \text{NaCeF}_4 + \text{CaF}_2 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Гельциркон	$[\text{Ca, Fe}]\text{Zr}_5\text{Si}_4\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 35.5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = 5 (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + 4 (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + \text{CaF}_2 + 3.5 \text{NH}_3\uparrow + 21 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Бадделеит	$\text{ZrO}_2 + 3.5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + 0.5 \text{NH}_3\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Датолит	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH}) + 6 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{NH}_4\text{BF}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 3 \text{NH}_3\uparrow + 5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Кварц	$\text{SiO}_2 + 3.5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + 0.5 \text{NH}_3\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}\uparrow$

После того как концентрат при фторировании гидрофторидом аммония превращается в смесь простых и комплексных фторидов, последующую переработку можно осуществлять на единых принципах и с учетом различий в физико-химических свойствах фторометаллатов аммония, подбирать условия для полного разделения профторированного минерального продукта на индивидуальные компоненты. Например, для последующего извлечения титана из перовскита и лопарита лучше всего подходит выщелачивание профторированного продукта водой, а для извлечения титана из ильменита и отделения его от железной составляющей – возгонка фторотитанатов аммония, обеспечивающая высокую чистоту продукта. При этом достаточно просто в виде сублимированного продукта может быть собрано до 90 % фторида аммония [3], затраченного на фторирование железного компонента и частично связанного в гексафторотитанат аммония и использовать его для регенерации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и создания замкнутой технологической схемы.

При сублимационном разделении металлов ильменитового концентрата очень важно поведение при нагревании красящих примесей, поскольку ильмениты, как правило, содержат хром, марганец, ванадий. Что касается хрома, то ранее было установлено, что в системе с гидрофторидом аммония хром летучих соединений не образует [4]. Поведение ванадия и ниобия является более сложным, но найдены условия, когда образуется фторованадат аммония 3-валентного металла, разлагающийся до нелетучего трифторида, как аналогичные соли алюминия, железа и хрома. Однако если реакция протекает с образованием оксофторованадатов аммония, то часть ванадия переходит в возгон. В отличие от ванадия соли ниобия при всех условиях разлагаются с образованием летучих продуктов, поэтому в этом случае необходимо разделение титана и ниобия из возгонов.

Учитывая, что все руды и концентраты всегда содержат то или иное количество кремния, от которого избавляются в процессе химической переработки, рассмотрение гидрофторидных процессов целесообразно начинать именно с этой общей операции отделения соединений кремния, или обескремнивания. Таким образом, попутное извлечение рудного кремния является общей чертой переработки минерального сырья гидрофторидом аммония. Эффективно обескремнивание можно проводить посредством отгонки гексафторосиликата аммония, являющегося продуктом взаимодействия кварца и силикатов с гидрофторидом аммония. Сублимированный  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  по данным эмиссионного спектрального анализа имеет высокую чистоту – содержание металлических примесей в нем не превышает  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мас. % [5].

В случае минерала бора датолита при фторировании образуются два сублимирующихся продукта, которые имеют довольно близкие температуры испарения:  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (319°C) и  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  (360°C). Деление возгона на компоненты в этом случае более эффективно проводить через осаждение белой сажи раствором аммиака с получением в фильтрате тетрафторобората аммония и фторида аммония, которые затем уже в сухом виде можно надежно разделить при нагревании [6].

Гидрофторид аммония был испытан нами и на рудах тугоплавких металлов. Установлено, что фторирование вольфрамита протекает в расплаве  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в температурном интервале 160-190°C с образованием комплексных фтораммониевых солей вольфрама, железа и марганца, которые затем разделяются за счет различий химического поведения в процессе аммиачного гидролиза. Для гидрофторидной переработки шеелита предложено проводить две стадии фторирования. На первой происходит отгонка основной части аммиака и паров воды при температуре 170-190°C и образование оксофторовольфрамов аммония. На второй, при 330-370°C, осуществляется возгонка вольфрама в виде  $\text{NH}_4\text{WO}_2\text{F}_3$  парами HF (или  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) в отсутствие воды. Таким путем удается сократить расход фторирующего реагента, одновременно повысить скорость процесса и степень извлечения вольфрама из концентрата. Предварительное фторирование интенсифицирует процесс возгонки вольфрама в среднем в 3-4 раза. Интересно отметить, что для сбора вольфрамсодержащих реакционных паров целесообразно применять не традиционное охлаждение, а, наоборот, перегревание возгона и тем самым достигать полного улавливания вольфрама в форме оксифторидов и удаления гексафторосиликата аммония.



Помимо этого, представляется интересным развитие варианта «экономной» гидрофторидной технологии, что особенно актуально для концентратов труднофторлируемых минералов, таких как рутиловые, титаномагнетитовые, золотосодержащие техногенные отходы. Суть его в том, что с использованием механических приемов, например мокрого ситования, магнитной сепарации и др., можно на стадии, предвещающей фторирование, разделить сырье на фракции, что позволит отказаться от переработки гидрофторидом аммония всей массы.

Так, для переработки золотосодержащих техногенных отходов предложен вариант магнитной сепарации с дополнением технологии обогащения химическим методом вскрытия гидрофторидом аммония. Известно, что для извлечения техногенного россыпного золота применение гравитационных методов, а также известных методов выщелачивания затруднено из-за связи тонкого золота с глинистыми минералами и породными компонентами. При проведении магнитной сепарации золотосодержащих техногенных отходов в слабом магнитном поле установлено, что выход магнитной фракции составляет от 80 до 95%. Анализ на содержание золота показал, что при проведении такой обработки ~95% золота концентрируется в немагнитной фракции. Фторирование немагнитной фракции гидрофторидом аммония дает возможность перевести алюмосиликаты, ильменит, кварц и гематит в растворимые фторометаллаты аммония и затем отделить их за счет различной растворимости или летучести в виде широко используемых в производстве продуктов. Переработка техногенных золотосодержащих отходов по предложенной схеме извлечения тонкодисперсного золота позволяет собрать золото в небольших по массе остатках и сконцентрировать его настолько, что становятся рентабельными пирометаллургические схемы извлечения золота [7].

Нами разработана методика гидрофторидной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ. Установлено, что фторирование золошлаковых отходов гидрофторидом аммония и последующее водное и кислотное выщелачивание профторированного продукта позволяет сконцентрировать входящие в их состав ценные компоненты (золото, серебро, вольфрам, медь, цинк, церий) в нерастворимом осадке. Например, содержание золота доведено до 7.5 г/т.

В результате проведенных исследований разработаны основы перспективной для промышленного внедрения технологической схемы по очистке природного графита от примесей. Получение высокочистого графита по гидрофторидной методике будет способствовать повышению комплексности использования графитоносного сырья, обогащенного благородными и редкоземельными металлами.

На основании полученных результатов предложены и защищены патентами принципиальные технологические схемы переработки этих видов минерального сырья гидрофторидом аммония.

Таким образом, использование  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в технологических процессах определяется физико-химическими свойствами фтораммониевых солей – продуктов взаимодействия кислородсодержащих соединений с гидрофторидом аммония. Гидрофторидные, или бифторидные, технологии переработки минерального сырья позволяют по сходным малооперационным замкнутым схемам в похожих аппаратах с высоким выходом извлекать не только все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов, но и золото и серебро из упорного и техногенного сырья. Возможности гидрофторидных процессов сродни достоинствам хлорной металлургии. Это, прежде всего, эффективное и полное вскрытие сырья и глубокое разделение целевых и побочных продуктов. Но, помимо этого, бифторидные процессы протекают при низкой температуре, их экологическая безопасность более надежна, а регенерация фторирующего агента более проста, поэтому гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья, и благодаря своей универсальности «мягкая» бифторидная технология должна найти широкое применение для вскрытия и концентрирования полезных компонентов многих видов редкометалльного и техногенного сырья.

## Литература

1. Фторидные технологии: тез. докл. всерос. научно-практич. конф. (Томск, 25-26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2009. 79 с.
2. Раков Э.Г. Фториды аммония // Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.
3. Андреев А.А., Ворошилов Ф.А. Способ разделения системы  $\text{NH}_4\text{F}-\text{TiF}_4$  сублимацией – десублимацией // Фторидные технологии: тез. докл. всерос. науч.-практич. конф. / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2009. С. 28.
4. Термические свойства нестехиометрических оксифторидов хрома / Е.И. Мельниченко, О.М. Горбенко, Э.Г. Раков, С.А. Полищук // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. С. 1596-1598.
5. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Мельниченко М.Н. Испарение  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в присутствии  $\text{SiO}_2$  // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 1. С. 33-37.
6. Получение соединений бора и кремния при гидрофторидном вскрытии даолитового концентрата / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков, Е.Б. Меркулов // Химическая технология. 2010. Т. 11, № 11. С. 646-650.
7. Переработка техногенных золотосодержащих отходов / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, А.А. Юдаков, М.А. Медков, С.И. Иванников // Химическая технология, 2011. Т. 12, № 3, С. 168-171.

### *Сведения об авторах*

**Крысенко Галина Филипповна,**

к.х.н., Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, [Krisenko@ich.dvo.ru](mailto:Krisenko@ich.dvo.ru)

**Эпов Дантий Григорьевич,**

к.х.н., Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

**Медков Михаил Азаревич,**

д.х.н., Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, [Medkov@ich.dvo.ru](mailto:Medkov@ich.dvo.ru)

**Krysenko Galina Filippovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, [Krisenko@ich.dvo.ru](mailto:Krisenko@ich.dvo.ru)

**Erov Dantiy Grigor'evich,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

**Medkov Mihail Azarevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, [Medkov@ich.dvo.ru](mailto:Medkov@ich.dvo.ru)

УДК 661.884:666.913/914:66.06,34

## **ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ ФОСФОГИПСОВ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

**Э.П. Локшин, О.А. Тареева**

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

### **Аннотация**

Обоснованы методы получения нерадиоактивных концентратов РЗЭ при их извлечении из фосфогипсов и экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата.

### **Ключевые слова:**

*хибинский апатитовый концентрат (АК), фосфогипс, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), редкоземельные элементы (РЗЭ), получение, торий, уран, разделение.*

## **BEHAVIOR OF RADIONUCLIDES IN PROCESSES OF RARE-EARTH ELEMENTS EXTRACTION FROM PHOSPHOGYPSUMS AND EXTRACTION PHOSPHORIC ACID OBTAINING AT SULFURIC ACID PROCESSING OF Khibiny APATITE CONCENTRATE**

**E.P. Lokshin, O.A. Tareeva**

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

### **Abstract**

Methods of non-radioactive rare earth concentrates production from phosphogypsums and phosphoric acid obtained in sulfuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate are substantiated.

### **Keywords:**

*Khibiny apatite concentrate, phosphogypsum, extraction phosphoric acid, rare-earth elements, obtaining, thorium, uranium, separation.*

В АК различных месторождений содержание Th колеблется в пределах 0.002-0.0085 (обычно 0.003), а U 0.00004-0.002 мас. % (обычно  $\leq 0.0005$ ) [1] при содержании  $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3 \approx 1$  мас. %. Отсюда, содержание Th и U относительно  $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$  составляет 0.3 и 0.05 мас. % соответственно.

При сернокислотной переработке АК радионуклиды распределяются между фосфогипсом и экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК). Хотя сообщалось, что 53÷55% тория и 78% урана, присутствующих в сырье, переходят в фосфогипс независимо от используемой технологии [2], содержание радионуклидов в фосфополугидрате (ФПГ) в несколько раз больше, чем в фосфодигидрате (ФДГ) – табл.1 [3]. Из данных табл.1 следует, что в полугидратном процессе большая часть радионуклидов попадает в ФПГ, а в дигидратном процессе – в ЭФК, где содержание составляло ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ):  $\text{ThO}_2$  – 15.2-19.6,  $\text{UO}_2$  – 1.7-2.7 при содержании РЗЭ 1010-1290. Однако и в ФДГ, где содержание

радионуклидов относительно РЗЭ не так невелико, оно достаточно, чтобы извлекаемые оксиды РЗЭ были продуктом с повышенной удельной эффективной радиоактивностью  $A_{эфф}$ .

Вклад тория в суммарную  $A_{эфф}$  намного больше вклада урана.

Уменьшение попадания радионуклидов в редкоземельную продукцию является актуальной задачей.

**Таблица 1.** Содержание радионуклидов и РЗЭ в фосфогипсах

Фосфогипс	Содержание, мас. %		
	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	$\Sigma$ Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ФПГ	$(12-16) \cdot 10^{-4}$	$(0.6-1.4) \cdot 10^{-4}$	0.574-0.59
ФДГ	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	0.406-0.47

### Радионуклиды в процессах переработки фосфогипсов

При агитационном выщелачивании серноокислыми растворами концентрацией  $\leq 10$  мас. % радионуклиды выщелачиваются в сопоставимой в случае ФПГ и в значительно большей в случае ФДГ степени по сравнению с РЗЭ (табл.2), поэтому  $A_{эфф}$  оксидов РЗЭ, рассчитанная из предположения, что РЗЭ и радионуклиды полностью попадут в редкоземельный продукт, для ФПГ и ФДГ примерно равна. Даже при содержании 50-60 мас. %  $\Sigma$ Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> редкоземельный концентрат будет продуктом с повышенным содержанием природных радионуклидов, что затруднит последующую работу с ним.

При перколяционном выщелачивании раствором 4 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из ФДГ радионуклиды выщелачиваются лучше РЗЭ (табл.3), что указывает на то, что радионуклиды, в отличие от большей части РЗЭ, не сокристаллизуются с гипсом, но при пониженной величине Ж:Т из ФПГ РЗЭ выщелачиваются лучше тория.

**Таблица 2.** Зависимость извлечения в раствор выщелачивания РЗЭ и радионуклидов от условий агитационного выщелачивания фосфогипсов

$C_{H_2SO_4}$ , мас. %	Ж:Т	$\tau$ , мин	Извлечение, отн. %			$A_{эфф}$ , КБк·кг <sup>-1</sup>	$C_{H_2SO_4}$ , мас. %	Ж:Т	$\tau$ , мин	Извлечение, отн. %			$A_{эфф}$ , КБк·кг <sup>-1</sup>
			$\Sigma$ Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>					$\Sigma$ Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	
ФПГ													
							4	4	60	55.0	36.4	35.4	6.0
2	2.0	20	10.1	2.9	22.0	9.6	4	4	180	56.3	44.8	37.9	6.8
2	2.0	60	13.6	3.7	23.4	7.8	6	2.0	20	35.7	21.3	30.1	6.4
4	2.0	20	22.4	9.7	28.1	7.0	6	2.0	60	48.4	33.3	34.0	6.4
4	2.0	60	31.8	15.4	29.5	6.0	8	2.0	60	51.8	41.5	34.6	6.8
4	2.5	60	31.0	18.2	36.9	7.5	8	2.5	60	52.8	48.8	36.2	7.5
4	2.5	120	37.6	27.7	42.0	8.1	10	2.0	60	50.2	42.4	33.0	7.1
4	2.5	180	43.6	36.3	44.5	8.3	10	2.5	60	52.5	47.2	36.1	7.2
ФДГ													
4	3	60	51.3	30.7	42.9	6.3							
4	3	120	53.2	42.3	44.1	7.4	4	4	60	26.2	91.9	97.5	6.2
4	3	180	55.0	48.0	42.0	7.6	4	4	60	25.4	92.7	95.0	6.5

**Таблица 3.** Зависимость извлечения в раствор выщелачивания РЗЭ и радионуклидов от величины Ж:Т при перколяционном выщелачивании фосфогипсов

Ж:Т	Извлечение, отн. %			$A_{эфф}$ , КБк·кг <sup>-1</sup>	Ж:Т	Извлечение, отн. %			$A_{эфф}$ , КБк·кг <sup>-1</sup>
	$\Sigma$ Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>			$\Sigma$ Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	
ФПГ					ФДГ				
1.56	62.0	23	1.0	2.8	2.7	50.5	85	Н.а.	$\geq 2.0$
2.0	48.8	17	Н.а.	$\geq 2.1$	4.4	57.7	90	Н.а.	$\geq 3.0$
3.5	70.1	52	92.4	4.3	3.3	56.3	100	Н.а.	$\geq 2.4$
4.75	75.1	65.0	49.7	5.0	2.0	63.0	83	Н.а.	$\geq 2.7$
4.67	79.5	70.6	81.8	5.1	2.0*	32.0	76.5	60.7	4.4
4.35	81.7	85.9	93.1	6.1	2.0*	29.0	74.5	62.5	4.8

\* ФДГ ОАО «ФосАгро-Череповец» осажден из ЭФК, содержащей 45 мас. % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, из которого РЗЭ, особенно лантан, выщелачиваются намного труднее по сравнению с «обычной» ЭФК, содержащей 38-39 мас. % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Кинетика выщелачивания тория при перколяционном выщелачивании фосфогипсов заметно отличается для ФПГ и ФДГ (рис.1) [4]. Относительное затруднение выщелачивания тория из ФПГ в начале процесса связано с тем, что в отличие от ФДГ, не содержащего фториды РЗЭ, при хранении ФПГ фосфаты РЗЭ постепенно переходят во фториды.

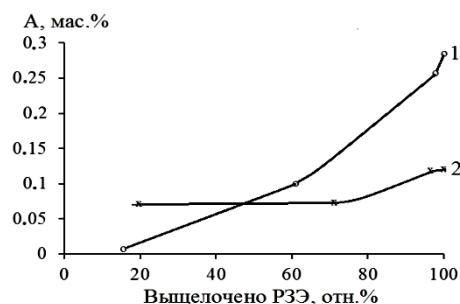
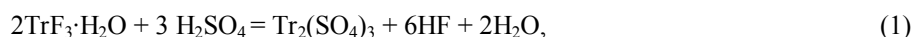
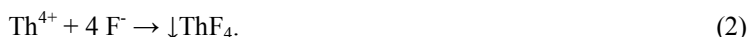


Рис.1. Изменение содержания тория относительно  $\Sigma Tr_2O_3$  в растворе в ходе перколяционного выщелачивания: 1 – ФПГ; 2 – ФДГ

Поэтому при выщелачивании ФДГ содержащийся в нем в виде  $SiF_6^{2-}$  фтор практически полностью попадает в растворы, но не влияет на выщелачивание тория, в то время как при выщелачивании ФПГ часть фтора, особенно в первых фракциях раствора, присутствует в виде иона  $F^-$ , образующегося по реакции:



который взаимодействует в растворе с катионами тория, образуя мало растворимый фторид тория:



Средняя концентрация образующегося фтор-иона в растворах выщелачивания ФПГ велика (по расчетам, при оптимальной величине Ж:Т  $\approx 3.4:1$  около  $600 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Как видно из рис.2, для связывания большей части тория в сернокислом растворе выщелачивания, содержащем 3.3 мас. %  $H_2SO_4$ , достаточна концентрация фторид-иона  $20\text{-}25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ .

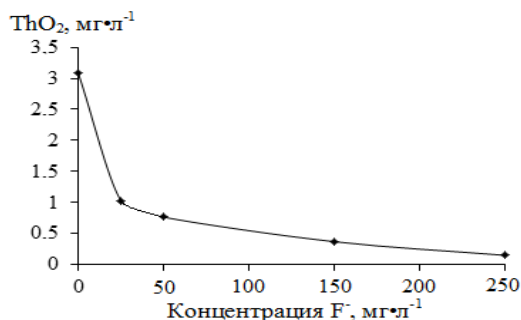


Рис.2. Зависимость остаточной концентрации тория в сернокислом растворе ( $C_{H_2SO_4} = 3.3 \text{ мас. \%}$ ) от концентрации введенного фтор-иона

Попадающий в раствор выщелачивания ФПГ фтор-ион прежде всего связывается фтор-акцепторными катионами, главным образом алюминием, во фторидные комплексы, и лишь оставшаяся часть взаимодействует с торием. Кроме того, связанный с РЗЭ фтор-ион переходит в раствор выщелачивания неравномерно: вначале его концентрация повышена и достаточна не только для образования фторкомплексов алюминия (титана, железа), но и для связывания тория в осадок  $ThF_4$ , основная часть которого задерживается слоем фосфогипса. При дальнейшем выщелачивании концентрация образующегося по реакции (1) фтор-иона снижается и он преимущественно реагирует с катионами-комплексобразователями, а торий остается в растворе выщелачивания в виде сульфата. Кроме того, часть образовавшегося ультрадисперсного фторида тория может проходить через слой фосфогипса, так как образующийся ультрадисперсный фторид тория образует высоко устойчивую суспензию: как показало специальное исследование, осаждение фторида тория в слое раствора 4 мас. %  $H_2SO_4$  высотой 100 мм за 3 сут практически не проходило, но он отфильтровывался при использовании высокоплотного фильтрующего материала. При выщелачивании ФДГ концентрация фторид-иона в растворе пренебрежимо мала, торий вначале выщелачивается симбатно с РЗЭ, и лишь в конце процесса, по мере ухудшения выщелачивания РЗЭ, относительная концентрация тория в растворе возрастает, но менее резко, чем при выщелачивании ФПГ.

Дополнительное введение фторид-иона в сернокислый раствор выщелачивания не обеспечило гарантированное предотвращение выщелачивания тория, поскольку разные партии фосфогипса содержат разные концентрации фтор-акцепторных примесей и они переходят в раствор не равномерно. Поэтому при избытке фторид-иона ухудшалось выщелачивание РЗЭ из-за низкой растворимости в растворе 4 мас. %  $H_2SO_4$  фторидов РЗЭ цериевой группы, а при недостатке – весь введенный фторид-ион связывался с фтор-акцепторными примесями и его не хватало на образование  $ThF_4$  [4].

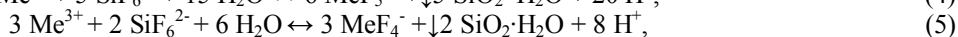
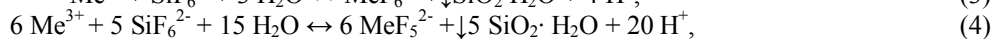
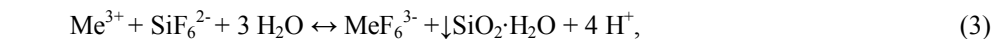
Из растворов выщелачивания РЗЭ и торий количественно сорбируются сульфокатионитом, а уран практически не сорбируется ( $\leq 5$  отн. %), так как в кислых фторсодержащих растворах преимущественно находится в анионной форме [5]. Для разделения сорбированных РЗЭ и тория эффективны два метода.

Первый основан на коллективной десорбции РЗЭ и тория концентрированными ( $250\text{-}300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) растворами солей аммония – нитрата или сульфата. Из десорбата на основе сульфата аммония торий (и значительная часть алюминия, титана, железа) гидролитически осаждаются при  $pH = 4.9\text{-}5.05$ , а из растворов на основе нитрата аммония при  $pH = 4.2\text{-}4.4$ . Потери РЗЭ с содержащим торий примесным осадком не

превышают 0.1-0.5 отн. %. При pH = 7.35-7.5 в нерадиоактивный карбонатный концентрат количественно осаждаются все РЗЭ [6]. Хотя обеспечивается высокая эффективность разделения тория и РЗЭ, ториевый кек относится к продуктам с повышенным содержанием радионуклидов, что затрудняет практическую реализацию метода.

Второй метод предусматривает избирательную десорбцию тория и кальция серноокислым элюатом, полученным из серноокислого раствора выщелачивания при насыщении сульфокатионита РЗЭ. Тогда, если концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в элюате не превосходит ее концентрацию в использованном для насыщения сорбента растворе выщелачивания, обеспечивается избирательная десорбция большей части тория и кальция, в то время как РЗЭ количественно остаются в сорбенте. Из полученного затем десорбата на основе раствора солей аммония для получения нерадиоактивного концентрата РЗЭ отделения тория уже не требуется.

Однако возникает проблема, связанная с тем, что торий остается в предназначенном для использования в обороте серноокислом растворе, и его концентрация в нем при многократном использовании может превысить допустимую. Установлено, что в таком растворе, содержащем значительные концентрации фтора в виде SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, самопроизвольно протекают реакции:



где Me = Al, Fe.

Это означает, что для насыщения фтор-акцепторных примесей фтором не требуется дополнительное введение фторид-иона и, следовательно, вводимый фторид-ион будет расходоваться только на образование ThF<sub>4</sub>. Следовательно, во-первых, для связывания тория в этом растворе не нужно учитывать содержание фтор-акцепторных примесей и, значит, может использоваться известное количество фторид-иона, во-вторых, расход фторид-иона будет достаточно мал (см. рис.2) и, в-третьих, не требуется специальная операция выделения ThF<sub>4</sub>, поскольку при использовании раствора в обороте в перколяционном процессе в качестве фильтра выступает слой выщелачиваемого фосфогипса.

Экспериментально доказано, что при такой обработке оборотного раствора концентрация тория в растворе выщелачивания не увеличивается и содержание тория в очищенном гипсовом продукте не превышает уровень, позволяющий его использовать без ограничений в производстве гипсовых материалов для гражданского строительства. Второй метод положен в основу технологии комплексной переработки фосфогипсов с получением качественных концентратов РЗЭ и очищенного гипсового продукта, исключающей образование промежуточных и отвальных радиоактивных продуктов.

### Радионуклиды в процессах извлечения РЗЭ из ЭФК

Нами предложены три метода извлечения РЗЭ из ЭФК:

1. Осаждение концентратов на основе двойных сульфатов РЗЭ и натрия (применим для оборотной ЭФК);
2. Осаждение фтор-фосфатных концентратов РЗЭ (применим для производственной ЭФК);
3. Сорбция РЗЭ сульфокатионитом (применима для оборотной и производственной ЭФК).

В концентрат на основе двойных сульфатов РЗЭ и натрия радионуклиды попадают с маточным раствором. Поскольку осадок представляет собой кристаллический, хорошо фильтрующийся продукт, он после фильтрации содержит мало маточного раствора и его A<sub>эфф</sub> = 0.33 КБк·кг<sup>-1</sup> при содержании ∑Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 мас. %. Торий и уран вносили в величину A<sub>эфф</sub> примерно равный вклад [7].

При осаждении фтор-фосфатных концентратов РЗЭ уран количественно остается в растворе, а торий попадает в концентрат [8]. Содержание ThO<sub>2</sub> в непромытом концентрате достигало 0.1 мас. % (A<sub>эфф</sub> = 3.15 КБк·кг<sup>-1</sup>), а относительно содержащейся в нем ∑Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4 мас. %, т.е. концентрат представляет собой продукт с повышенным содержанием природных радионуклидов III класса [9].

При взаимодействии фтор-фосфатного концентрата и сульфокатионита в среде разбавленной серной кислоты (сорбционной конверсии фтор-фосфатного концентрата) значительная часть тория, примеси фосфора и фтора отделяется от РЗЭ, оставаясь в серноокислой пульпе [10]. Затем содержащий РЗЭ сорбент перерабатывают описанным выше методом, при котором торий отделяется при нейтрализации десорбата на основе солей аммония в виде торийсодержащего примесного кека и затем осаждается нерадиоактивный карбонатный концентрат РЗЭ.

При сорбции сульфокатионитом из горячей ЭФК вначале торий и РЗЭ эффективно поглощаются сорбентом, но по мере насыщения сорбента торий начинает вытесняться обратно в ЭФК (рис. 3), а сорбция РЗЭ продолжается и, наконец, торий практически полностью удаляется из сорбента [8]. В катионите содержание ThO<sub>2</sub> относительно ∑Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конце опыта (до начала заметного проскока РЗЭ) составило 0.001 мас. % при содержании в исходной ЭФК 1.51 мас. %. Данные табл.4 показывают, что при этом достигалась высокая эффективность сорбции РЗЭ, несколько снижавшаяся для тяжелых лантаноидов.

Возникающие в процессе сорбции колебания концентрации тория в ЭФК мало влияют на общую радиоактивность продукта, не препятствуя его использованию для производства минеральных удобрений.

В заключение отметим, что разработанные технические решения защищены патентами РФ.

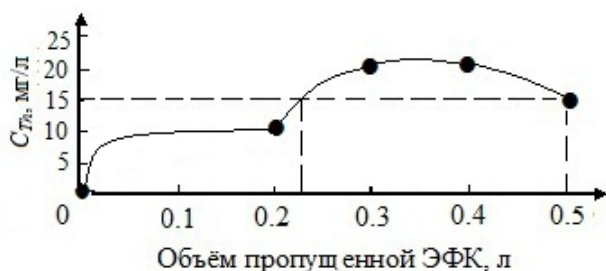


Рис.3. Изменение концентрации тория в сорбате при сорбционном извлечении РЗЭ из ЭФК (пунктиром – концентрация  $\text{ThO}_2$  в исходной ЭФК)

Таблица 4. Сорбция РЗЭ и основных катионных примесей сульфокатионитом из ЭФК (45 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) при  $80^\circ\text{C}$

Сорбция, %							
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$
93.0	99.6	99.8	99.8	99.8	99.3	99.4	99.4
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$
98.8	97.9	96.9	94.5	86.8	69.4	64.2	98.4
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ThO}_2$	$\text{UO}_2$
68.6	98.0	97.6	6.3	39.4	4.0	0.066	0

#### Литература

1. Локшин Э.П., Мельник Н.А. О радиоактивном загрязнении редкоземельных концентратов, выделяемых из хибинского апатитового концентрата // Ресурсы. Технология. Экономика. 2006. № 6. С. 20-24.
2. Казак В.Г., Ангелов А.И., Зайцев П.М. Фазовое распределение экологически контролируемых химических элементов в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность. 1995. № 9. С. 11-19.
3. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 4. С. 463-468.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Особенности поведения тория при сернокислотной обработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2014. № 9. С. 1259-1264.
5. Kherfan S., Shadood G., Kouksi Y. Effect of anions in commercial phosphoric acid on extraction of uranium by ДЕНРА/ТОРО // Period. Polytechn. Chem. Eng. 2011. Vol. 55, N 1. P. 27-30.
6. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Выделение редкоземельных элементов из растворов аммонийных солей // Химическая технология. 2014. № 4. С. 222-226.
7. Локшин Э.П., Тареева О.А. Выделение лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 899-905.
8. Извлечение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова, В.Т. Калинин // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 1. С. 3-14.
9. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.
10. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Переработка фторфосфатного редкоземельного концентрата // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 1800-1806.

#### Сведения об авторах

##### Локшин Эфроим Пинхусович,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Lokshin.ep@gmail.com

##### Тареева Ольга Альбертовна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Tareeva@chemistry.kolasc.net.ru

##### Lokshin Efroim Pinkhusovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Lokshin.ep@gmail.com

##### Tareeva Olga Albertovna,

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Tareeva@chemistry.kolasc.net.ru

## СОРБЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ ФТОРА И ФОСФОРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФТОР-ФОСФАТНЫХ И ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РЗЭ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова

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

### Аннотация

Сорбционная конверсия фосфатных концентратов редкоземельных элементов низко концентрированной азотной кислотой в присутствии сульфокатионита позволяет эффективно отделить РЗЭ от фтора и фосфора. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты и температуры на эффективность сорбционной конверсии фосфатов РЗЭ, а также поведение катионных примесей в процессе сорбционной конверсии.

### Ключевые слова:

редкоземельные элементы, радионуклиды, сорбционная конверсия, азотная кислота, фосфатный редкоземельный концентрат, хибинский апатитовый концентрат.

## SORPTION CONVERSION IN SEPARATION OF PHOSPHORUS AND FLUORINE FROM THE PROCESS OF FLUORINE-PHOSPHATE AND PHOSPHATE REE CONCENTRATES OBTAINED FROM Khibiny APATITE CONCENTRATE

E.P. Lokshin, O.A. Tareeva, I.R. Elizarova

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

### Abstract

Sorption conversion of REE phosphate concentrates with weak nitric acid solutions in the presence of sulphocationite is effective in separating of REE from fluorine and phosphorus. The work discusses the effect of nitric acid concentration and temperature on sorption conversion of REE phosphates, and behavior of cation impurities during the process.

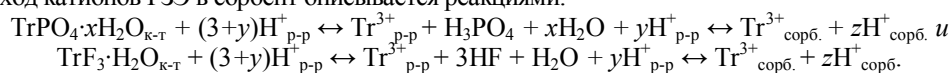
### Keywords:

rare earth elements, radionuclides, sorption conversion, nitric acid, phosphate rare earth elements concentrate, Khibiny apatite concentrate.

Фтор-фосфатные концентраты РЗЭ осаждаются из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса введением содержащих фторид-ион соединений [1]. Фосфатные концентраты РЗЭ, содержащие  $\leq 2$  мас. % фтора, получают нейтрализацией газообразным аммиаком полученного азотнокислотным растворением апатита азотно-фосфорнокислого раствора, из которого предварительно выделяется значительную часть нитрата кальция и содержащих фтор соединений [2]. Оптимизация условий осаждения позволила увеличить степень осаждения РЗЭ до  $\geq 92$  отн. %, при этом формирование концентрата осуществляется при повышенной температуре 85-95<sup>0</sup>С [3]. В концентраты попадает значительная часть содержащегося в апатите тория, а в фосфатный концентрат и урана.

Для отделения фосфора и фтора предлагался ряд подходов, основанных на растворении фосфатного концентрата в концентрированных минеральных кислотах (обычно азотной кислоте) и последующем извлечении РЗЭ экстракцией или оксалатным осаждением. Эти методы позволяют освободиться от фосфора и фтора, но имеют недостатки, определяющиеся, в частности, повышенным расходом реагентов и особенно проявляющиеся при переработке относительно бедных фтор-фосфатных концентратов. Поэтому актуальна разработка более совершенного метода их переработки.

Установлено, что концентраты, хоть и в малой степени, растворимы в низко концентрированных растворах кислот. С другой стороны, из низко концентрированных растворов кислот возможна сорбция катионов сульфокатионитом, при этом наиболее эффективно из содержащихся в концентратах катионов сорбируются РЗЭ. Это позволило предложить отделять фосфор и фтор из концентратов сорбционной конверсией. Метод состоит в совмещении в едином процессе растворения компонентов концентрата в кислотном растворе и сорбции катионов из кислотного раствора сульфоксидным компонентом. При допущении, что концентраты состоят из средних фосфатов и фторидов, переход катионов РЗЭ в сорбент описывается реакциями:



Сходным образом в сорбент переходят и другие катионы. Высокая прочность связей катионов с функциональной группой сульфокатионита обеспечивает их эффективную сорбцию с одновременной

регенерацией используемой для растворения концентрата минеральной кислоты. Поглощение катионов сорбентом способствует дальнейшему растворению концентрата, при этом фосфор и фтор остаются в растворе в анионной форме.  $H_3PO_4$  и  $HF$  являются слабыми кислотами и заметно не затрудняют сорбцию катионов сульфокатионитом.

Из приведенных реакций видно, что повышение концентрации кислоты облегчит растворение компонентов концентрата, но затруднит сорбцию катионов. Увеличение температуры должно способствовать растворению концентрата, а также сорбции РЗЭ, поскольку известно, что сорбция РЗЭ сульфокатионитом из кислых растворов ускоряется при повышении температуры [4]. При этом допустимо использовать лишь растворы с низкой концентрацией кислоты. Хотя они растворяют незначительную часть концентрата, из-за высокой эффективности сорбции сульфокатионитом равновесие постоянно смещается, обеспечивая в итоге высокую степень протекания приведенных выше реакций.

Для переработки бедного (7.3 мас. %  $\Sigma Tr_2O_3$ ) фтор-фосфатного концентрата РЗЭ, полученного из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса, предложено проводить сорбционную конверсию в сернокислой среде [5]. Концентрат содержал (мас. %): 7.3  $\Sigma Tr_2O_3$ , 4.4  $Na_2O$ , 8.07  $MgO$ , 8.28  $CaO$ , 17.65  $Al_2O_3$ , 16.45  $SiO_2$ , 0.1  $TiO_2$ , 0.53  $Fe_2O_3$ , 28.5 F, 9.8  $P_2O_5$ , 0.10  $ThO_2$  и 0.00016  $UO_2$ . При расходе сорбента 71% от стехиометрически необходимого для полного поглощения содержащихся в концентрате катионов из пульпы на основе 4 мас. %  $H_2SO_4$  в сорбент перешло (%): 84.6-88.4 РЗЭ, 31.7-57.4 Na, 54.6-64.6 Mg, 72.4-77.4 Ca, 13.5-55.8 Al, 19-54.1 Fe, 61.5-74.1 Th и 16.3-33.5 U. Анионные примеси, содержащие кремний, фтор и фосфор, оставались в растворе или в образовавшейся тонко дисперсной взвеси, отделяясь от сорбента фильтрацией. Уменьшение отношения объема сернокислого раствора к массе концентрата (Ж:Т) в 3 раза заметно увеличивало переход в сорбент Al и Fe, в меньшей степени Na, но мало влияло на переход лучше всего сорбирующихся РЗЭ и кальция. При этом степень замещения катионообменных центров сорбента увеличилась с 47 до 83.8%, но содержание  $\Sigma Tr_2O_3$  в сумме сорбированных оксидов снизилось с 31 до 20.2 отн. %.

Из сульфокатионита значительная часть тория и кальция может быть избирательно десорбирована сернокислым раствором [6], после чего десорбированы РЗЭ концентрированными водными растворами солей аммония. Получающиеся при сорбционной конверсии содержащие фтор, фосфор и кремний сернокислые растворы, а также образующиеся при десорбции содержащие кальций и торий сернокислые растворы могут быть утилизированы в технологии переработки апатитового концентрата. Возможна также одностадийная десорбция РЗЭ и примесей концентрированными водными растворами солей аммония с последовательным отделением радионуклидов дробной нейтрализацией элюатов в кек, в который попадает также основная часть алюминия, железа, титана, а затем осаждением богатого нерадиоактивного карбонатного концентрата РЗЭ [7].

Сорбционную конверсию получаемых из азотно-фосфорнокислых растворов концентратов РЗЭ целесообразно проводить в азотнокислых растворах, более приемлемых для утилизации в технологии азотнокислотной переработки апатитового концентрата.

Эффективность растворения в минеральных кислотах гидратированных фосфатов РЗЭ, составляющих значительную часть концентрата, зависит от степени их гидратации, на которую влияет температура синтеза. Получаемые при повышенных температурах гидратированные фосфаты РЗЭ могут иметь пониженную степень гидратации (меньше 1 молекулы воды на молекулу фосфата), что снижает их растворимость в растворах серной [4] и азотной [8] кислот. Поэтому исследовали сорбционную конверсию концентратов, полученных обычным методом, а также дополнительно обработанных при температуре 95°C.

Состав использованных в работе фосфатных концентратов приведен в табл.1. Соотношение суммы катионов и фосфора позволяет заключить, что концентраты состоят из смеси средних и кислых фосфатов. Наличие в концентратах небольшого количества фтора определяется, по-видимому, попаданием фтор-силикатов щелочных металлов  $Na_2SiF_6$  и/или  $K_2SiF_6$ , либо фторидных и фтор-фосфатных комплексов алюминия и других катионов с фтор-акцепторными свойствами ( $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Суммарное содержание химически связанной воды составляло около 37.4-26.2 мас. %, уменьшаясь с увеличением концентрации РЗЭ в концентрате.

Количество сорбированных катионов оценивали по разности между их количеством в исходном концентрате и растворе. Соотношение массы концентрата, объема сорбента и объема кислотного раствора, как правило, составляло 1:6:10, а в опытах с концентрацией азотной кислоты ( $C_{HNO_3}$ ) 3 и 6 мас.% 1:10:10. Данные по условиям проведения опытов и эффективности сорбционной конверсии приведены в табл.2. В ней  $N_1$  – соотношение мг-экв. катионообменных центров сорбента и катионов навески концентрата,  $N_2$  – соотношение мг-экв. сорбированных катионов и катионообменных центров использованного сорбента.

Данные табл.2 подтверждают возможность эффективной сорбционной конверсии фосфатного концентрата РЗЭ в азотнокислой среде. Как и предполагалось, повышение температуры увеличивает эффективность конверсии. При высоком расходе сорбента в сопоставимой с РЗЭ степени в него переходят все катионы. Высокая эффективность конверсии достигается при всех исследованных величинах  $C_{HNO_3}$ . Степень насыщения сорбента ( $N_2$ ), характеризующая эффективность его использования, зависит от  $C_{HNO_3}$  и состава концентрата, при этом уменьшение  $C_{HNO_3}$  и увеличение содержания  $\Sigma Tr_2O_3$  в концентрате способствуют более эффективному использованию сорбента. Снижение расхода сорбента, менее стехиометрически необходимого для полной сорбции всех катионов концентрата, приводит к уменьшению сорбции большинства примесных катионов за исключением кальция и, вероятно, стронция, поведение которого не изучалось. Эффективное



отделение тория от РЗЭ непосредственно в процессе сорбционной конверсии в азотнокислых средах не наблюдалось.

Результаты сорбционной конверсии фосфатного концентрата, полученного при 95°C, и фосфатного концентрата, полученного при использовании обычного режима, отличались мало.

В маточном азотнокислом растворе концентрация  $P_2O_5$  достигала 25 г·л<sup>-1</sup>, фтора 1.6 г·л<sup>-1</sup>. Состав и относительно небольшой объем определяют возможность их использования в основном производстве.

**Таблица 1.** Состав концентратов

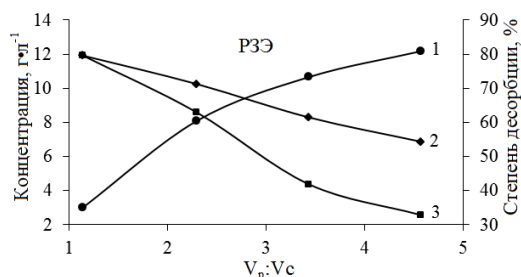
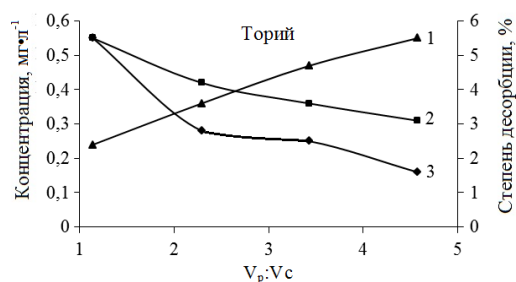
Концентрат	Содержание, мас. %							
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.484	5.818	11.33	1.034	3.476	0.469	0.12	0.486
2	0.870	8.04	17.08	1.483	4.532	0.601	0.163	0.607
3*	0.59	6.04	11.27	0.99	3.30	0.48	0.123	0.441
4*	0.538	3.208	5.590	0.503	1.689	0.230	0.0611	0.243
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.043	0.17	0.0195	0.0431	0.003	0.012	0.0011	23.5
2	0.057	0.205	0.024	0.051	0.004	0.023	0.002	33.7
3*	0.049	0.166	0.023	0.046	0.005	0.014	0.002	23.53
4*	0.0223	0.0831	0.0105	0.0183	0.00158	0.00812	0.000647	12.21
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO		CaO		SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.85	0.14	0.30		6.50		He ан.	0.94
2	0.59	0.20	0.08		3.05		0.12	0.59
3*	0.21	0.23	0.03		12.2		He ан.	3.21
4*	0.12	0.03	0.04		5.70		0.59	2.09
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>		UO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F
1	0.59	0.19	0.077		0.002		28.7	0.81
2	1.28	1.16	0.121		0.0013		28.8	0.28
3*	0.53	2.24	0.078		0.0003		47.4	1.77
4*	0.85	3.52	0.029		0.0001		23.8	1.55

\*Концентраты предварительно термообработаны в водной среде при температуре 95°C.

**Таблица 2.** Эффективность сорбционной конверсии фосфатного концентрата

Концентрат	C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> , мас. %	t, °C	Извлечение в сорбент, отн. %									N <sub>1</sub> , отн. %	N <sub>2</sub> , отн. %
			Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣTr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>		
1	3	20	99.9	99.6	98.9	99.8	86.7	86.8	74.8	86.8	93.8	225	38.0
1	6	20	90.8	93.5	80.0	65.6	28.9	98.5	72.7	36.8	95.0	225	32.8
2	2	80	78.1	97.3	95.1	91.7	75.4	87.9	95.8	85.2	98.1	200	46.6
3	2	80	74.2	90.9	97.4	71.7	9.7	84.2	97.3	75.4	87.7	153	56.0
4	2.0	20	6.0	53.7	81.1	32.1	20.5	41.2	64.3	He ан.	He ан.	70	38.1
4	2.5	20	14.4	54.8	81.1	36.6	30.3	51.9	66.2	He ан.	He ан.	70	40.7
4	1.0	80	5.98	56.1	92.8	47.4	23.9	72.2	95.8	He ан.	He ан.	70	52.5

В отличие от сернокислых растворов, при использовании различных сред на основе азотной кислоты или низко концентрированных растворов аммонийных соединений эффективная избирательная десорбция тория не наблюдалась. Более того, торий удерживался сорбентом более прочно, чем РЗЭ. Так, при десорбции водным раствором, содержащим 275 г·л<sup>-1</sup> нитрата аммония, десорбция РЗЭ превышала 80%, в то время как торий перешел в десорбат менее чем на 6% (см. рис.). Хотя разделение РЗЭ и тория имело место, такой подход технически не интересен, так как торий накапливался в сорбенте.



Зависимость десорбции тория и РЗЭ из сорбента КУ-2-84С от отношения объемов десорбата  $V_p$  и сорбента  $V_c$ :

1 – десорбции; 2 – «средней» концентрации катиона в десорбате; 3 – «текущей» концентрации катиона в десорбате

В заключение отметим, что при очистке фосфатного концентрата РЗЭ от фосфора и фтора методом сорбционной конверсии расход азотной кислоты во много раз меньше, чем при переработке концентрата другими известными методами. Поскольку азотно-фосфорнокислые растворы могут быть успешно утилизированы при азотнокислотной переработке апатитового концентрата, для переработки такого концентрата это не является особым преимуществом. Однако метод сорбционной конверсии может быть положен в основу разработки новых высоко эффективных технологий переработки достаточно широкого круга минерального сырья, прежде всего редкометалльного, представляющего собой взаимодействующие с низко концентрированными кислыми растворами соли слабых кислот, где резкое уменьшение расхода реагентов и, как следствие, образования требующих утилизации отходов может оказаться решающим.

На проведение исследований по этой проблеме институтом в Российский научный фонд направлена заявка по проекту «Исследование физико-химических основ и разработка универсального, ресурсосберегающего, экологически безопасного метода переработки редкометалльного сырья на основе солей слабых кислот (алюмосиликатов, фосфатов, силикатов, фторидов, титанатов)».

### **Литература**

1. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Извлечение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 5. С. 623-628.
2. Комплексная азотно-кислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев, О.Б. Абрамов, Б.А. Дмитриевский. Л.: Химия, 1982. 208 с.
3. Пат. 2458863 Рос. Федерация, МПК C01F7/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельного концентрата из апатита / Таук М.В., Николаева И.И., Осьмак А.В., Горшкова Н.В., Спахова Л.В.; ОАО «Акрон». № 2011105109/02; заявл. 14.02.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А. Особенности сернокислотного выщелачивания РЗМ из фосфополугидрата // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 10–15.
5. Пат. 2458999 Рос. Федерация, МПК C 22 В 59/00, 3/08, 3/24 (2006.01). Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011117233/02; заявл. 28.04.11; опубл. 20.08.12, Бюл. № 23.
6. Пат. 2552602 Рос. Федерация, МПК C22В 3/08, 59/00, C01F 11/46, 17/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Ким В., Ефимов Ю.С., Костинец А.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2014121131/05; заявл. 23.05.14; реш. о выдаче 27.03.15.
7. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Выделение редкоземельных элементов из растворов аммонийных солей // Химическая технология. 2014. № 4. С. 222-226.
8. О растворимости фосфатов редкоземельных элементов в азотной кислоте / Т.И. Кузина, Т.А. Сливко, Г.В. Зимина, Л.Н. Комиссарова // Изв. высш. учебн. заведений. Цветная металлургия. 1994. № 1-2. С. 68-70.

### **Сведения об авторах**

#### **Локшин Эфроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Lokshin.ep@gmail.com

#### **Тареева Ольга Альбертовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Tareeva@chemy.kolasc.net.ru

#### **Елизарова Ирина Рудольфовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Elizar@chemy.kolasc.net.ru

#### **Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Lokshin.ep@gmail.com

#### **Tareeva Olga Albertovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Tareeva@chemy.kolasc.net.ru

#### **Elizarova Irina Rydolfovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Elizar@chemy.kolasc.net.ru

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ

Л.А. Пасечник, И.С. Медянкина, В.М. Скачков, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Рассматривается возможность применения фторидной металлургии к красным шламам глиноземного производства для извлечения ценных компонентов. Исследованы процессы взаимодействия гидрофторида аммония с основными минералообразующими компонентами красного шлама.

### Ключевые слова:

красный шлам, гематит, гидрофторид аммония, фтор- и оксофторфerrаты аммония

## INTEGRATED RECYCLING OF RED MUD BY FLUORINATION

L.A. Pasechnik, I.S. Medyankina, V.M. Skachkov, S.P. Yatsenko, N.A. Sabirzyanov

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

The article deals with the possibility of using fluoride metallurgy to alumina production red mud to extract valuable components. Processes of interaction of ammonium hydrofluoride with the main ore-forming components of red mud have been investigated.

### Keywords:

red mud, hematite, ammonium hydrofluoride, fluorine and ammonium oxo-ferrate.

Глиноземное производство – это одно из направлений промышленности, которое вносит наиболее значительный вклад в ухудшение экологической обстановки. При переработке исходного сырья образуются твердые, жидкие и газообразные отходы. Твердые отходы – красные шламы (КШ) копятся на значительных площадях, угрожая близлежащим территориям, а их содержание обходится в миллиарды рублей. В то же время шламоотвалы можно отнести к техногенным месторождениям.

Современные требования по утилизации техногенных образований ставят задачи по поиску новых наиболее перспективных технологий с получением промышленно значимых продуктов, которые найдут конкретного потребителя. Красные шламы глиноземного производства могут быть источником для дополнительного извлечения глинозема, получения кремнезема, железосодержащих пигментов, строительных материалов по разным схемам переработки. Разрабатываемые нами в течение ряда лет подходы показали перспективность блочных схем, направленных на получение конкретного конечного продукта, комбинированием которых можно обосновать комплексную утилизацию красных шламов глиноземного производства [1].

В литературе имеются сведения о перспективности применения фторирования для вскрытия рудных материалов, содержащих в качестве основных компонентов кремнезем – кварцевые пески и диатомит, глинозем – каолины и другие цеолиты. Для получения флюорита и бора рекомендуется переработка датолитового концентрата. Фторидные комплексы большинства наиболее распространенных металлов отличаются высокой прочностью, при этом часть реакций идет в обычных условиях. Технологически фторирование отличается относительной простотой выполнения процесса спекания, при том что фторирующий реагент, например гидрофторид аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), при температурах выше  $130^\circ\text{C}$  находится в расплавленном состоянии. Оценка особенностей физико-химического поведения фторидных соединений и условий их синтеза приведены для некоторых соединений [2].

В Институте проводятся исследования процесса фторидной переработки КШ под действием гидрофторида аммония при умеренных температурах не более  $550^\circ\text{C}$  с образованием фторида алюминия, глинозема и наночастиц аморфного кремнезема. Промежуточные фазы и конечные продукты были изучены комплексом аналитических методов (рентгенофазовый, электронно-микроскопический, химический).

По данным термогравиметрического анализа в результате нагревания смеси гидрофторида аммония с КШ при массовом соотношении исходных веществ равном 2:1 химические процессы начинаются уже при температурах ниже  $80^\circ\text{C}$ . Для более детального изучения протекания химических реакций было проведено сопоставление эффектов фторирования КШ и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематита) как его основного компонента (рис. 1).

Термоэффекты реакций фторирования можно разделить на три основные группы:

1. Эндозффекты при  $80\text{-}150^\circ\text{C}$ , связанные с дегидратацией проб, накладываются на экзозффекты, связанные с образованием гексафторофerrата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  и комплексными и простыми фторидами металлов из состава шлама  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$ .

2. Эндозффект в интервале температур  $220\text{-}260^\circ\text{C}$  на термограмме смеси с КШ обусловлен разложением  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , взятого в избытке по отношению к содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шламе.

3. Разложение комплексных фторметаллатов аммония начинается при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Термическое разложение гексафтороферрата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  происходит с образованием тетрафтороферрата аммония  $\text{NH}_4\text{FeF}_4$ . В образцах, полученных при  $430^\circ\text{C}$ , обнаружен исходный оксид железа.

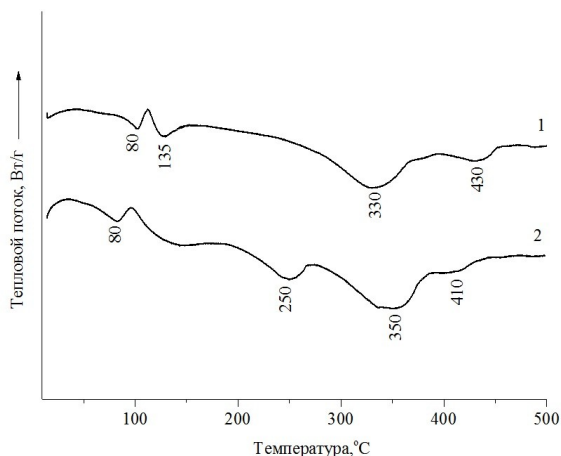


Рис.1. Термограммы смесей:  
1 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; 2 – КШ с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

В то же время разложение комплексных фторидов железа, входящих в состав КШ, также происходит ступенчато. При этом вторая стадия разложения наблюдается при более низких температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$  с образованием оксифторида состава  $\text{FeOF}$  в отличие от термограммы смеси гематита с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Другие комплексные фторометаллаты аммония имеют эндоэффекты разложения в той же температурной области  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  с образованием простых фторидов Al, Ca. Кремнийсодержащий продукт фторирования в этой области температур разлагается с возгонкой, на этом основана сублимационная очистка гексафторсиликата аммония от примесей [3]. Следует отметить, что гексафторсиликат аммония является сырьем для получения аморфного кремнезема (рис.2). Кремневые наноматериалы создают перспективные направления повышения эффективности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов. Он составляет основу современных полупроводниковых устройств. Кремний также может использоваться в качестве компонентов сплавов, легирующих добавок, раскислителя чугуна.

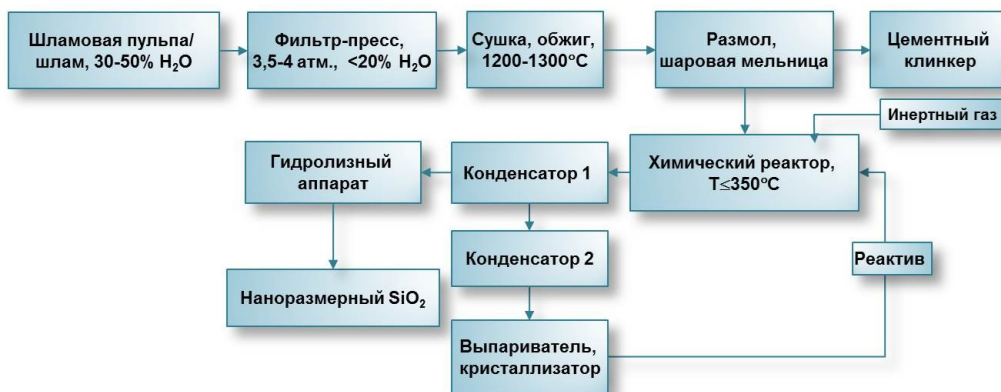
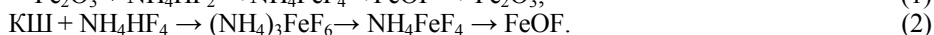
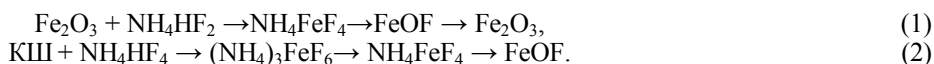


Рис.2. Схема пирометаллургического способа переработки шлама с получением наноразмерного аморфного кремнезема

Рентгенофазовый анализ также подтвердил, что уже при  $400^\circ\text{C}$  происходит разложение комплексных соединений железа до оксида без образования простых фторидов по реакции 1, что же касается железа в КШ при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ , то разложение железосодержащих комплексов сопровождается образованием  $\text{FeOF}$  по реакции 2.



Концентрирующиеся в остатке простые фториды, например, такие как  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  могут быть удалены обработкой водным раствором, фторид железа – путем кипячения или под воздействием кислот. Нелетучий остаток указанных фторидов кальция и алюминия так же может быть использован как компонент криолитовых солей при электролизе алюминия. Фторид алюминия ( $\text{AlF}_3$ ) при удалении других компонентов растворением в водных растворах может быть превращен в глинозем путем пирогидролитического разложения под действием перегретого водяного пара с последующей сушкой и кальцинацией.

В соответствии с результатами проведенных экспериментов, а также данными термического и рентгенофазового анализов, показано, что взаимодействие КШ и, в частности, одного из его основных

компонентов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) с гидрофторидом аммония протекает в три стадии. Все основные компоненты красного шлама при взаимодействии с гидрофторидом аммония как с активным фторирующим агентом образуют фторо- и оксофторометаллаты аммония.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УрО РАН, проект № 15-11-3-20.

#### **Литература**

1. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 120 с.
3. Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 73-76.

#### **Сведения об авторах**

##### **Пасечник Лилия Александровна,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru

##### **Медянкина Ирина Сергеевна,**

аспирант, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, lysira90@mail.ru

##### **Скачков Владимир Михайлович,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, vms@weburg.me

##### **Яценко Сергей Павлович,**

д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, yatsenko@ihim.uran.ru

##### **Сабирзянов Наиль Аделевич,**

д.т.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, sabirzyanov@ihim.uran.ru

##### **Pasechnik Liliya Alexandrovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru

##### **Mediankina Irina Sergeevna,**

PhD student, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, lysira90@mail.ru

##### **Skachkov Vladimir Mikhailovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, vms@weburg.me

##### **Yatsenko Sergei Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, yatsenko@ihim.uran.ru

##### **Sabirzyanov Nail Adelevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, sabirzyanov@ihim.uran.ru

УДК 669.112.227.322

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРЛИТОВ**

**С.А. Сагарунян, И.М. Макарян, А.Г. Арустамян, Э.М. Назарян, А.С. Сагарунян**

*Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения*

#### **Аннотация**

Разработан щелочно-кислотный комбинированный способ переработки перлитов. Показано, что термообработкой шихты, состоящей из измельченного перлита и гидроксида натрия, при температуре плавления последнего ( $318^\circ\text{C}$ ) и выше можно выщелачивать из перлита основную часть кремнезема, получать щелочно-кремнеземистый раствор и твердую фазу, которая по составу близка к нефелину. Твердую фазу обрабатывают растворами сильных минеральных кислот (азотной, серной, хлористоводородной), получают растворы солей натрия и алюминия, которые перерабатывают по существующим технологиям, а твердую фазу, состоящую в основном из аморфного кремнезема, обрабатывают щелочно-кремнеземистым раствором, полученным при выщелачивании спека, из которого получают силикаты различных металлов, кремнезем, кальцинированную и каустическую соду; последнюю возвращают в процесс.

#### **Ключевые слова:**

*перлит, кремнезем, силикат, щелочь, нефелин.*

# RESEARCH OF PROCESSES AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF PEARLITE (PERLITE)

S.A. Saharunyan, I.M. Makaryan, A.G. Arustamyan, E.M. Nazaryan, A.S. Saharunyan

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

## Abstract

Complex processing of perlite is conducted by acid-base combined method. It is shown that the heat treatment of the charge consisting of crushed perlite and sodium hydroxide at a temperature of its melting (318°C) and above, bulk of the silica can be leached from the perlite, to obtain an alkaline solution and a siliceous solid phase, which in its composition is closer to the nepheline. The solid phase is treated with a solution of strong mineral acid (nitric, sulfuric, hydrochloric), solutions of sodium and aluminum are obtained, which are processed by the existing technology, and the solid phase generally consisting of amorphous silica is treated with alkaline silica solution obtained by leaching of the cake from which various metal silicates, silica, soda and caustic soda are obtained. It is returned to the process.

## Keywords:

perlite, silica, silicate, alkaline, nepheline.

Проблема получения глинозема не из бокситового сырья, а из других низкосортных алюминийсодержащих пород имеет большое значение, так как запасы бокситов ограничены. Поэтому в мировой практике возникает необходимость вовлечения в переработку более бедных алюминийсодержащих пород.

Так как в Республике Армения имеются только низкосортные алюминиевые руды, такие как нефелиновые сиениты, перлиты, глины, то авторами настоящей работы предложен способ получения глинозема из перлитов. При этом имелось в виду, что они, по сравнению с нефелиновыми сиенитами и глина, легко доступны, легко поддаются измельчению, а также по выявленным запасам и качеству, низкому содержанию железа и других примесей занимают одно из первых мест в мире.

Ниже, в таблице, приводятся средние химические составы перлитов различных месторождений Армении.

Химические составы перлитов месторождений Армении

Месторождения	Содержание компонентов (мас.%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Арагацкое	74.3	15.9	0.90	0.50	0.50	0.84	0.28	3.20	3.10
Воротанское	73.61	13.72	0.92	–	Следы	2.27	0.87	3.54	5.00
Фантанское	73.20	14.40	1.35	–	0.13	1.32	0.25	3.30	3.20
Джраберское	71.36	17.62	1.79	–	0.04	1.13	0.04	3.42	3.60

Из таблицы видно, что перлиты указанных месторождений по составу почти идентичны и содержат много компонентов, преимущественно кремнезем и глинозем. Однако они полностью не используются по назначению и перерабатываются не комплексно. Их в основном используют для получения вспученных перлитов, фильтрующих материалов и как строительный материал.

С целью получения глинозема из низкосортного алюминиевого сырья, снижения материальных и энергетических затрат, расширения ассортимента получаемых продуктов нами разработано новое направление и предложено переработку сырья проводить щелочно-кислотным комбинированным способом [1].

Согласно этому способу готовят шихту, состоящую из перлита и каустической соды, при их весовых соотношениях Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = (1.6÷2.0) : 1. Шихту спекают в электрической печи при температуре плавления каустической соды (318°C) и выше до 350°C. Процесс спекания ведут в течение 40–45 мин.

В этом процессе основная часть кремнезема (SiO<sub>2</sub>), находящегося в перлите, вступает в реакцию с каустической содой (Na<sub>2</sub>O<sub>каус.</sub>) и после выщелачивания переходит в раствор, который затем перерабатывают на силикаты различных металлов, кремнезем, кальцинированную соду по известным технологиям.

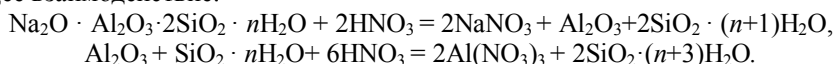
Полученный обогащенный алюминием концентрат, в котором содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> доходит до 30 мас. % и соответствует формуле Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, является качественным сырьем для производства глинозема по существующим технологиям. Однако, так как общепринятые технологические схемы переработки указанного концентрата (его спекание с содой и известняком при 1200–1250°C во вращающихся печах) [2] не рентабельны, нами предложено кислотное выщелачивание указанного концентрата.

Кислотное выщелачивание проводят растворами сильных минеральных кислот (азотной, серной, хлористоводородной) при температуре 35–40°C, постоянном перемешивании в течение 40–45 мин.

Процесс переработки концентрата проводят двустадийно: в первой стадии кислоту подают исходя из расчета взаимодействия только с щелочным составляющим концентрата. После завершения процесса полученную пульпу фильтруют, осадок промывают. Получают раствор соли щелочного металла соответствующей кислоты и твердый остаток, содержащий в основном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Во второй стадии

твердый остаток обрабатывают новой порцией раствора кислоты. Кислоту подают исходя из расчета взаимодействия только с алюминием. Процесс ведут при тех же условиях, как в первой стадии.

В перечисленных процессах, когда в качестве кислотного реагента используется азотная кислота, протекает следующее взаимодействие:



Полученные соли выпаривают, получая товарные продукты. При необходимости нитрат алюминия разлагают при температуре 500-550°C, отходящие газы улавливают, получают азотную кислоту, которую возвращают в процесс [3]. Полученный в этом процессе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не содержит кремнезем, и его используют для получения алюминия высокой чистоты.

После кислотной обработки концентрата и отделения жидкой фазы твердую фазу, в которой содержание аморфного кремнезема составляет ~75 мас. % (остальное – железо и другие примеси, содержащиеся в сырье), обрабатывают при температуре 45-50°C разбавленным щелочно-кремнеземистым раствором, полученным на стадии обогащения сырья. При необходимости раствор корректируют, получая оптимальную концентрацию, необходимую для получения девятиводного метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}=200\div 220 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ,  $\text{SiO}_2=110\div 130 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ). Для кристаллизации девятиводного метасиликата натрия раствор указанной концентрации при постоянном перемешивании охлаждают до 15-20°C. Полученную пульпу фильтруют на центрифуге, товарный продукт упаковывают, а фильтрат с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}=110\div 120 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ,  $\text{SiO}_2=25\div 30 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$  частично посылают для выщелачивания спека, а остальную часть подвергают выпарке, корректируют и перерабатывают на девятиводный метасиликат натрия. Обработкой раствора метасиликата натрия получают силикаты различных металлов, кремнезем, кальцинированную и каустическую соду.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана технология комплексной переработки перлита щелочно-кислотным комбинированным способом.

#### Литература

1. Пат. №2539А Рес. Армения, С01F 7/16, 25.08.2011 // Официальный бюллетень №8, 2011.
2. Лайнер А.И. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
3. Захаров В.И. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: автореф. дис. ... докт. техн. наук, 1994.

#### Сведения об авторах

**Сагарунян Сергей Александрович,**

к.т.н., Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения

**Макарян Ирина Мкртчичевна,**

Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения

**Арустамян Аннета Георгиевна,**

Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения

**Назарян Эдита Мушеговна,**

к.х.н., Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения,

e-mail: editanazaryan50@gmail.com

**Сагарунян Алиса Сергеевна,**

Институт общей и неорганической химии им. акад. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения

**Saharunyan Sergey Aleksandrovich,**

PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

**Makaryan Irina Mkrtichevna,**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

**Arustamyan Annieta Georgyevna,**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

**Nazaryan Edita Musheghovna,**

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, editanazaryan50@gmail.com

**Saharunyan Alisa Sergeyevna,**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

## ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОЛУМБИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЗАШИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*А.В. Смирнов, А.С. Сибилев, А.В. Нечаев, А.Ю. Спыну*

*ООО «НПК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия*

### Аннотация

Изучены условия выщелачивания ниобия и тантала из колумбитового концентрата Зашихинского месторождения раствором фтористоводородной и серной кислот. Показано определяющее влияние на степень извлечения обоих элементов концентрации кислот и температуры раствора, в меньшей степени влияние оказывают дисперсность концентрата и длительность контакта фаз. В условиях, обеспечивающих получение растворов с суммарным содержанием ниобия и тантала не менее 110-130 г/л, проведены крупнолабораторные испытания процесса с извлечением ниобия 97.6% и тантала – 93.7%. В условиях непрерывного экстракционного каскада проведены исследования по разделению ниобия и тантала с использованием экстрагента – октанола-1 – с получением опытных образцов оксида ниобия и оксида тантала. Приведены данные о распределении природных радионуклидов между продуктами процесса выщелачивания.

### Ключевые слова:

*колумбитовый концентрат, оксид ниобия, оксид тантала, редкоземельные металлы, вскрытие, серная кислота, фтористоводородная кислота, экстракция, октанол-1.*

## HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF THE ZASHIHINSKY DEPOSIT COLUMBITE CONCENTRATE

*A.V. Smirnov, A.S. Sibilev, A.V. Nechaev, A.Yu. Spynu*

*LTD «RPC «Rusredmet»», Saint-Petersburg, Russia*

### Abstract

Leaching conditions of niobium and tantalum from the columbite concentrate of the Zashikhinsky deposit by solution of fluoric and sulfuric acids are studied. The principal effect on both elements leaching rate of acids concentration and temperature of solution is shown. In a less degree dispersion of the concentrate and duration of phases contact affect. In the conditions providing solutions with the total content of niobium and tantalum not less than 110-130 g/l, enlarged experiment of process with extraction of niobium of 97.6% and tantalum – 93.7% is carried out. In the conditions of the uninterrupted extraction multiple-stage researches of separation of niobium and tantalum with use of an extractant – 1-octanol – with receiving prototypes of niobium oxide and tantalum oxide, are conducted. The information on natural radionuclides distribution among leaching process products is given.

### Keywords:

*columbite concentrate, niobium oxide, tantalum oxide, rare-earth elements, leaching, sulfuric acid, fluoric acid, extraction, 1-octanol.*

После распада СССР Россия утратила целый ряд производств, в том числе значительную часть редкометаллической промышленности. Наша страна по-прежнему располагает большим сырьевым потенциалом в части ниобия и тантала [1], однако в настоящее время в эксплуатации находится единственное месторождение лопарита на Кольском полуострове. Лопаритовый концентрат (содержание мас. %: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 7.3-8.7; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.6-0.7) перерабатывается методом хлорирования на Соликамском магниевом заводе, при этом производственные возможности этой связки (Ловозерский горно-обогатительный комбинат – Соликамский магниевый завод) предприятий ограничены.

В настоящее время в РФ прилагаются усилия для восстановления редкометалльной отрасли с созданием всей технологической цепочки, включая выпуск широкого спектра продукции, в том числе в виде отдельных металлов и их соединений. Для этого Правительством РФ разработана Государственная программа «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», предусматривающая создание к 2020 г. полного цикла производства индивидуальных соединений, металлов и их сплавов с выпуском около 20 тыс. т редкоземельной продукции согласно базовому сценарию. Поэтому вовлечение в переработку новых месторождений ниобий- и танталсодержащего сырья является актуальным решением проблемы обеспечения внутреннего рынка импортозамещающей продукцией двойного назначения. В том числе и в рамках упомянутой программы начаты работы и на Зашихинском месторождении тантал-ниобиевых (с цирконием, гафнием и РЗЭ иттриевой группы) руд.

Одним из потенциальных источников редких металлов может служить Зашихинское месторождение в Иркутской области, располагающее крупными запасами тантал-ниобиевых (с цирконием, гафнием и РЗЭ иттриевой группы) руд и благоприятными условиями их отработки открытым способом [2]. Запасы категории С<sub>1</sub> по Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> оцениваются в 24.6 тыс. т, по Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – в 2.83 тыс. т, еще одним привлекательным фактором является уникальное для отечественного сырья содержание иттрия в колумбитовом концентрате месторождения – более 66%. В сумме редких земель концентрата также хорошо представлена среднетяжелая группа «критических» РЗЭ (Eu, Tb, Dy) – более 8%. Очевидно, что освоение Зашихинского месторождения и переработка его колумбитового концентрата не является



альтернативой лопариту Ловозера. Напротив, с точки зрения государственных интересов это позволит нарастить производство тантала, пентаоксида ниобия, в том числе металлургического сорта, и дать потребителям дефицитные в стране и мире тяжелые РЗМ с освобождением от импортной зависимости и без создания, в то же время, избытка труднореализуемых редких земель цериевой группы.

Промышленной переработки собственных колумбитовых концентратов в нашей стране не было, а опыт переработки лопарита к колумбиту малоприменим из-за существенного отличия состава. Применительно к колумбиту Малышевского месторождения (заметно отличающемуся по составу от зашихинского) было выполнено исследование [3, 4], но промышленной реализации разработки не последовало. В отличие от нашей страны, колумбит является одним из широко распространенных источников получения ниобия и тантала в остальном мире. Методы их извлечения, разделения и очистки неоднократно рассматривались и обобщались в литературе, к наиболее близким по времени обобщающим работам относятся [5, 6]. Анализ мировой практики переработки колумбита и танталит-колумбита показывает, что наиболее эффективный способ вскрытия такого сырья заключается в выщелачивании его смесью серной и плавиковой кислот [7]. Опыт разработки альтернативных пирометаллургических подходов рассмотрен в работе [8], где сообщается о единственном примере их практического осуществления применительно к колумбиту бразильского месторождения Питинга весьма специфического состава. Отмечается, что существенно различающиеся набор и содержание примесных элементов в колумбитах различных месторождений не позволяет унифицировать технологию их переработки и вынуждает разработчиков в каждом отдельном случае искать собственные подходы. Целью настоящего исследования являлась разработка технологического процесса, обеспечивающего эффективное комплексное извлечение в товарные продукты основных полезных составляющих колумбитового концентрата Зашихинского месторождения – ниобия, тантала и РЗМ. Для этого предложено использовать выщелачивание ниобия и тантала смесью серной и фтористоводородной кислот с последующим разделением их методом жидкостной экстракции и самостоятельную переработку твердого остатка для извлечения редких земель.

Эксперименты проводили с колумбитовым концентратом состава, мас. %:  $Nb_2O_5$  – 50.5;  $Ta_2O_5$  – 4.1; Fe – 12.6; Mn – 1.9; W – 0.5; Si – 3.6; Al – 0.35; Ca – 0.07; Ti – 1.7; Zr – 0.6; Sn – <0.2;  $Ln_2O_3$  – 3.7. Установлено, что температура, концентрация и расход фтористоводородной кислоты, а также содержание в смеси до 400 г/л серной кислоты положительно влияют на степень извлечения ниобия и тантала. При использовании фтористоводородной кислоты в избытке 30-34% от стехиометрически необходимого, через 6 ч в раствор переходит более 90%  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Наименьшее извлечение  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  в раствор отмечено в опытах, характеризующихся низкой концентрацией серной кислоты в растворе – 0 г/л и 100 г/л, а также низкой температурой – 50°C (извлечение падает до 58.1-60.8%). Для колумбитового концентрата, полученного после обогащения исходного сырья, характерно высокое содержание мелких фракций (фракция -250 мкм более 60%). Поскольку влияние этого фактора не играет решающей роли, с целью снижения производственных затрат дополнительное измельчение проводить не рекомендуется. Вероятно, повышение температуры раствора выщелачивания более 80°C приведет к дальнейшему росту концентрации целевых компонентов и некоторому росту извлечения, однако потребует применения гораздо более дорогих материалов в аппаратном оформлении процесса, что едва ли оправдано с экономической точки зрения. Достигнутая в ряде лучших опытов концентрация ниобия и тантала в растворе вполне удовлетворяет требованиям последующего процесса их экстракционного разделения. С этой точки зрения нецелесообразно увеличивать и соотношение жидкой и твердой фаз при вскрытии концентрата с остановкой на величине Т:Ж на уровне 4.5-5.0.

Поведение большинства примесей в процессе выщелачивания колумбитового концентрата коррелирует с поведением ниобия и тантала, но в целом следует отметить, что отношение концентрации целевых компонентов к примесям в растворе выщелачивания выше, чем в концентрате. Неприятную роль в последующих звеньях технологической цепочки может сыграть кремний, концентрация которого достигает 8-9 г/л. Гидролиз кремнефторида с образованием мелкодисперсного оксида кремния, отлагающегося на стенках оборудования, потребует специальных мер по их очистке.

В результате в оптимальных условиях после объединения фильтрата и промывных вод содержание целевых компонентов составило, г/л:  $Nb_2O_5$  – 126.3;  $Ta_2O_5$  – 10.1; при степени извлечения для  $Nb_2O_5$  – 97.6% и  $Ta_2O_5$  – 93.7%. Раствор данного состава использовался для исследований экстракционного разделения ниобия и тантала.

Для переработки растворов была выбрана схема с коллективной экстракцией ниобия и тантала октанолом-1, промывкой насыщенного экстракта и последующим разделением элементов на стадии селективной реэкстракции, в качестве экстрагента использовался октанол-1.

Проведены укрупненные непрерывные испытания предлагаемой технологии на лабораторном 47-ступенчатом экстракционном каскаде типа смеситель – отстойник, на котором отработаны режимы экстракции, промывки и реэкстракции ниобия и тантала с получением реэкстрактов ниобия и тантала требуемого для получения оксида ниобия (99.8%) и оксида тантала (99.5%) качества. Изучено распределение  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  в органической и водной фазах по камерам экстракционного каскада. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что процесс экстракции идет эффективно на 11-12 ступенях. Для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 5-6 ступеней, для селективной реэкстракции ниобия – 20 ступеней; для реэкстракции тантала – 8 ступеней. Установлено, что в оптимальных условиях экстракционного процесса содержание целевых компонентов в реэкстракте ниобия:  $Nb_2O_5$  – 70-75 г/л,  $Ta_2O_5$  – <0.1 г/л; в реэкстракте тантала:  $Ta_2O_5$  – 15-25 г/л,  $Nb_2O_5$  – <0.1 г/л. Потери целевых компонентов с рафинатом не

превышают 0.1%. После осаждения, промывки, просушки и прокалки были получены опытные партии оксида ниобия чистотой не менее 99.8% и оксида тантала чистотой не менее 99.5%.

Осадок со стадии вскрытия спекали с гидроксидом натрия, выщелачивали спек азотной кислотой с извлечением РЗЭ на уровне 86-88%, а после дезактивации осаждали их и прокаливали для получения суммарного концентрата состава (мас. % оксидов): La – 0.64; Ce – 1.98; Pr – 0.53; Nd – 1.38; Sm – 3.65; Eu – 1.04; Gd – 3.20; Tb – 1.53; Dy – 5.90; Ho – 1.53; Er – 5.81; Tm – 0.05; Yb – 10.31; Lu – 0.80; Y – 60.6.

В лаборатории радиозоологического мониторинга Радиевого института им. В.Г.Хлопина было проведено исследование распределения природных радионуклидов при вскрытии колумбита. Для измельченного колумбитового концентрата измеренные значения  $A_{эфф}$  составили  $46400 \pm 6200$  Бк/кг, МАЭД –  $0.9$  мк<sup>3</sup>/ч, что позволяет отнести его к материалам IV класса опасности. Основной вклад в удельную радиоактивность вносит Th-232 –  $33380 \pm 3540$  Бк/кг, что превышает минимально значимые удельные активности (МЗУА), и в соответствии с ОСПОРБ-99/2009 (п. 3.8.2) обращение с концентратом должно выполняться по III классу работ. При вскрытии колумбитового концентрата смесью фтористоводородной и серной кислот более 98% Th-232 остается в нерастворившемся остатке в виде труднорастворимых фторидов; при этом до 1% его попадает в фильтрат. Выход Ra-226 в нерастворившийся остаток составляет 95.18%, в фильтрат – ~0.83%. Радиационные характеристики твердого остатка при выщелачивании составили:  $A_{эфф}$  –  $252485 \pm 26700$  Бк/кг, МАЭД –  $0.8$  мк<sup>3</sup>/ч, он относится к радиоактивным отходам и обращение с ним также должно выполняться по III классу работ. Фильтраты и промывные воды содержат незначительное количество радионуклидов, удельные активности их менее МЗУА, работа с ними радиационно безопасна.

## Выводы

Показано, что основными факторами, определяющими полноту извлечения тантала и ниобия из колумбитового концентрата Зашихинского месторождения, являются концентрация фтористоводородной и серной кислот и температура раствора выщелачивания. В меньшей степени на процесс влияют дисперсность концентрата и время его проведения в определенных пределах.

Предложены условия ведения процесса выщелачивания, обеспечивающие извлечение обоих целевых компонентов на уровне 93-97% и суммарную концентрацию их в растворе не менее 110-130 г/л.

При работе непрерывного экстракционного каскада из раствора после вскрытия получены реэкстракты ниобия и тантала, из которых по осадительной технологии выделены опытные партии оксида ниобия чистотой не менее 99.8% и оксида тантала чистотой не менее 99.5%.

Приведены данные изучения распределения природных радионуклидов при вскрытии колумбита.

## Литература

1. Перспективы рационального освоения комплексных тантал-ниобий-редкоземельных месторождений России / Г.А. Машковцев, Л.З. Быховский, А.А. Рогожин, А.В. Темнов // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 9-13.
2. Перфильев В.В. Зашихинское редкометалльное месторождение. Латеральная и вертикальная зональность оруденения // Повышение инвестиционной привлекательности комплексных редкометалльных месторождений с целью подготовки их к лицензированию и освоению: тез. докл. конф. (Москва, 24-25 апреля 2014 г.). М.: ИМГРЭ, 2014. С. 62-63.
3. Технология переработки колумбитового концентрата Малышевского рудоуправления / В.Г. Майоров, В.К. Копков, И.В. Бакланова и др. // Химическая технология. 2000. № 7. С. 23-27.
4. Разделение и очистка ниобия и тантала экстракцией октанолом из растворов переработки отечественного колумбитового концентрата / И.В. Бакланова, В.Г. Майоров, В.К. Копков, и др. // Химическая технология. 2001. № 2. С. 28-32.
5. Gupta C.K., Suri A.K. Extractive Metallurgy of Niobium. Florida, USA: CRC Press, 1994. 272 p.
6. Ayanda O.S., Adekola F.A. A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011. Vol. 10, No. 3. P. 245-256.
7. Eckert J. Hydrometallurgical processing of tantalum and niobium compounds // Proc. Int. Symp. on Tantalum and Niobium (Goslar, 18-20 Aug. 1995). Goslar, 1995. P. 51-64.
8. Поляков Е.Г., Полякова Л.П. Современные тенденции производства тантала и ниобия // Metallurg. 2003. № 1. С. 54-59.

## Сведения об авторах

**Смирнов Александр Всеволодович,**

к.т.н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [asmirnov@rusredmet.ru](mailto:asmirnov@rusredmet.ru)

**Сибилев Александр Сергеевич,**

ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [asibilev@rusredmet.ru](mailto:asibilev@rusredmet.ru)

**Нечаев Андрей Валерьевич,**

к.т.н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [anechaev@rusredmet.ru](mailto:anechaev@rusredmet.ru)

**Спыну Александр Юрьевич,**

к.т.н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, [aspinu@rusredmet.ru](mailto:aspinu@rusredmet.ru)

**Smirnov Aleksandr Vsevolodovich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, asmirnov@rusredmet.ru

**Sibilev Aleksandr Sergeevich,**

LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, asibilev@rusredmet.ru

**Nechaev Andrej Valeryevich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, anechaev@rusredmet.ru

**Spynu Aleksandr Yuryevich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, aspinu@rusredmet.ru

УДК 332.122:338.45:001.895

## **РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕЙ АКАДЕМИКА В.Т. КАЛИНИКОВА В РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ИННОВАЦИОННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЗВИТИЯ СЕВЕРА И АРКТИКИ**

**В.А. Цукерман**

*Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Рассмотрены идеи академика В.Т. Калининкова по разработке научных основ инновационного промышленного развития Севера и Арктики. Сформулированы основные внешние и внутренние факторы, влияющие на научно-технический и инновационный потенциал северных и арктических регионов. Определено, что между бизнесом, наукой и государством на Севере пока не сложились партнерские отношения. Показаны направления реализации идей Владимира Трофимовича по решению проблем модернизации промышленности Севера и Арктики.

### **Ключевые слова:**

*инновационное развитие, модернизация, научные основы, Север и Арктика, разработка, управление.*

## **IMPLEMENTATION OF THE ACADEMICIAN V.T. KALINIKOV'S IDEAS TO DEVELOP SCIENTIFIC BASIS FOR INNOVATIVE INDUSTRIALIZED NORTH AND THE ARCTIC**

**V.A. Tsukerman**

*G.P. Luzin Institute for Economic Studies of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### **Abstract**

The article discusses the ideas of Academician V.T. Kalinnikova to develop scientific bases for innovative industrial growth of the North and the Arctic. The basic external and internal factors effecting the scientific, technological and innovation potential of the northern and Arctic regions. It was determined that among business, science and the state in the North has not been formed partnership. The direction of implementing the ideas of Vladimir Trofimovich to address the modernization of the industry of the North and the Arctic is shown.

### **Keywords:**

*innovative development, modernization, scientific bases, the North and the Arctic, development, management.*

Академик В.Т. Калининков с момента работы в Кольском научном центре РАН огромное внимание уделял теоретическим основам технологического развития и практической реализации инновационных проектов на территории Севера и Арктики. В своих многочисленных трудах Владимир Трофимович предлагал конкретные разработки, основанные на глубоких научных исследованиях. В некоторых из этих работ в период становления инновационной экономики Российской Федерации автору посчастливилось участвовать [1-4].

Владимир Трофимович обосновывал, что перевод экономики на инновационный путь развития возможен лишь при условии комплексного реформирования научно-технической сферы от фундаментальных исследований до производства наукоемкой продукции и выхода с ней на мировой рынок. Основная цель государственной политики на Севере связана с формированием институциональных условий, позволяющих обеспечить режим устойчивого и комплексного социально-экономического развития территорий на основе скоренного перехода от политики преимущественного освоения сырьевых ресурсов к сбалансированному развитию отраслей промышленности, созданием механизмов поддержки внедрения достижений научно-технического прогресса, стимулированием действующих и созданием новых территориально-производственных комплексов.

Реализация многочисленных концепций и постановлений Правительства последних лет, связанных со стратегией перевода экономики России на инновационный путь развития, потребует от федеральных и региональных органов управления беспрецедентных усилий по развитию, поддержке и координации

деятельности участников инновационного процесса, обеспечению позитивных сдвигов в реформировании национальной и региональных инновационных систем.

На научно-технический и инновационный потенциал регионов Севера и Арктики существенно влияют внешние и внутренние факторы (табл.1).

**Таблица 1.** Основные внешние и внутренние факторы, влияющие на научно-технический и инновационный потенциал регионов Севера и Арктики

Внешние факторы	Внутренние факторы
Отсутствие единой нормативно-правовой базы регулирования – Федерального закона «Об инновациях и инновационной деятельности»	Существенное сокращение численности непосредственных участников научного процесса – исследователей
Несформированность национальной и региональной инновационных систем	Наличие в научно-технической сфере значительных заделов фундаментальных и прикладных исследований, а также высококвалифицированных научных кадров
Отсутствие цепочки непрерывного финансирования инновационной деятельности, состоящей из соединяющихся и дублирующих друг друга звеньев	Несоответствие объема и структуры финансирования науки потребностям ее развития и мировым стандартам
Отсутствие связующих звеньев в цепочке «наука – производство» и практическое отсутствие государственного регулирования механизма управления технологическим развитием	Наличие инфраструктуры инновационной системы
Преимущественно ресурсно-сырьевая направленность экономики	Значительное старение научных кадров – молодежь в науку не идет, поэтому наиболее опасная угроза для общества связана с утратой преемственности в науке

Между бизнесом, наукой и государством на Севере пока не сложились партнерские отношения, отсутствуют постоянные и продуктивные контакты. Именно поэтому, во-первых, не в полной мере используется инновационный потенциал, во-вторых, ограничивается финансирование научных организаций промышленными предприятиями. В результате не повышается конкурентоспособность за счет коммерческого использования новых технологий в связи с низким уровнем предлагаемых технологических решений.

Основные проблемы развития научно-технического и инновационного потенциала регионов Севера и Арктики в основном связаны со следующим [5]:

- несформированность национальной и региональной инновационной системы;
- в нормативно-правовых актах большинства северных регионов, относящихся к научно-технической и инновационной деятельности, не учтена роль человеческого фактора, в том числе меры по стимулированию исследователей и предпринимателей-инноваторов к участию в создании инновационной инфраструктуры;
- неразвитость системы страхования инвестиционных и инновационных рисков;
- не преодолен стереотип в общественном сознании, согласно которому наука должна обеспечивать инновационные разработки, основанные на знаниях, а предприятия и организации – их реализовывать;
- отсутствие информационно-консультативной системы для участников инновационного процесса;
- не уделяется должного внимания целенаправленной региональной научно-технической и инновационной политике, главной задачей которой должно стать создание такого потенциала, который сможет обеспечить переход экономики к качественно новому типу экономического роста;
- не созданы инновационные механизмы функционирования предпринимательских структур, которые позволят осуществить переход к новому типу экономического роста.

Для решения имеющихся проблем на федеральном и региональном уровнях следует стимулировать ускоренное создание в северных регионах особых экономических зон технико-внедренческого типа. Эти зоны должны осуществлять трансфер технологий от науки в производство, предоставлять набор необходимых услуг предприятиям в разработке и реализации инновационных проектов, что позволит этим предприятиям улучшить экономические показатели и сконцентрироваться на своей основной деятельности.

В настоящее время в инновационной инфраструктуре России наблюдается аномальная концентрация сил и средств не в зонах реального производства, а в центрах обращения финансовых капиталов. Инфраструктурная поддержка развития инноваций не реализуется в полной мере. Доля регионов Севера в общем количестве объектов инновационной инфраструктуры составляет менее 4% (табл.2).

Анализ состояния инновационной инфраструктуры регионов Севера позволяет сделать вывод о том, что существуют серьезные дисбалансы в ее создании. Серьезной задачей на ближайшую перспективу является формирование такой инфраструктуры, которая позволила бы обеспечить необходимый баланс ресурсов для формирования эффективных инновационных стратегий развития промышленных предприятий.

Таблица 2. Объекты инновационной инфраструктуры [6]

Тип организации	Россия	Регионы Севера и Арктики	
		кол-во	доля в России, %
Инновационно-технологические центры, центры трансфера технологий	332	8	2.4
Органы координации инновационной деятельности	362	10	2.8
Технопарки, бизнес-инкубаторы	224	10	4.5
Финансовые компании, венчурные фонды	237	3	1.3
Центры научно-технической информации	320	19	5.9
Всего	1475	50	3.4

Модернизация экономики Севера и Арктики предусматривает, прежде всего, повышение конкурентоспособности предприятий, добывающих и перерабатывающих природное сырье, и базируется на определенных принципах, основные из которых:

- повышение конкурентоспособности;
- применение энергосберегающих технологий;
- создание условий для повышения мотивации персонала к инновационной деятельности и обучению;
- совершенствование организационной структуры предприятия.

Основными препятствиями на пути инновационной модернизации экономики Севера и Арктики можно считать:

- нерациональное недропользование;
- слабое обеспечение прогрессивных структурно-технологических сдвигов в сложившемся технологическом укладе;
- снижение качества человеческого капитала и уровня кадрового обеспечения;
- традиционное недофинансирование инновационной сферы;
- низкая активность интеграционных процессов и укрупнения бизнеса;
- загрязнение природной среды;
- слабое взаимодействие государства, бизнеса и науки как при определении приоритетных направлений технологического развития, так и в процессе их реализации;
- недостаточное стимулирование конкуренции как ключевой мотивации для инновационного поведения;
- несовершенство законодательной базы;
- слабое развитие транспортных систем;
- неэффективное управление энергоснабжением.

Для повышения эффективности использования природных ресурсов принципиально важно следовать принципу максимального извлечения всех ценных компонентов северных месторождений с применением новейших ресурсо-, природосберегающих инновационных технологий. Приоритет должен быть отдан проектам, использующим технологии, направленные на максимально глубокую переработку сырья и каждого его ценного составляющего, где конечной продукцией будут продукты технологического передела.

Владимир Трофимович справедливо считал, что возможности реализации в северных и арктических регионах стратегии инновационного развития во многом определяются уровнем человеческого капитала и кадровым потенциалом. Этой проблеме он уделял особое внимание, понимая, что для повышения качества человеческого капитала необходимо ориентировать систему образования на запросы реального сектора экономики и на потребности рынка труда.

Отделом промышленной и инновационной политики Института экономических проблем им. Г.П. Лузина КНЦ РАН в последние годы продолжается активная работа по реализации идей академика В.Т. Калининкова в направлении инновационного развития промышленности регионов Севера и Арктики в условиях экономической нестабильности и научных основ модернизации и комплексного инновационного промышленного развития, в том числе:

- организационно-экономические проблемы технологического развития экономики;
- технологические особенности освоения месторождений полезных ископаемых, в том числе Арктического шельфа;
- кластеризация как фактор повышения инновационного уровня освоения природных ресурсов;
- концептуальные основы региональной промышленной политики;
- современное состояние производственных систем;
- формирование интегрированных структур и их роль в экономике;
- научно-технические основы повышения уровня эффективности рыночного функционирования производственных комплексов;
- проблемы комплексного использования минеральных ресурсов;
- научно-инновационный потенциал и формирование производственных инновационных систем;
- особенности технологической структуры и направления ее реформирования;

- подготовка специалистов в области инновационного менеджмента;
- ключевые проблемы и механизмы программно-целевого управления;
- основные проблемы и рекомендации по законодательному обеспечению инновационного промышленного развития;
- выявление организационно-экономических условий реализации инновационных проектов;
- исследование теоретических основ и обобщение зарубежного и отечественного опыта государственного регулирования технологического развития;
- разработка методологических основ объективной оценки уровня инновационного промышленного развития;
- основы формирования региональной инновационной системы как механизма реализации инноваций;
- формирование системы целевых показателей;
- тенденции и закономерности пространственного развития инновационной системы;
- методологические основы формирования стратегии развития комплекса «наука – образование – инновации»;
- разработка методологии идентификации и исследования макроэкономических рисков и угроз инновационной деятельности;
- возможности модернизации природоэксплуатирующих комплексов;
- оценка вклада высокотехнологичных производств в инновационное развитие с учетом импортозамещения и оценки макроэкономических рисков;
- основы технологического развития и повышения уровня конкурентоспособности промышленности;
- логико-концептуальная модель стратегического управления развитием системы материально-технического обеспечения корпораций;
- теоретические основы и механизм согласования государственной, региональной и корпоративной инновационной политики.

По результатам проведенных исследований, за последние два года опубликованы две монографии «Инновационные векторы экономического роста северных регионов: возможности, оценки, прогнозы» [7] и «Тенденции и особенности инновационной индустриализации в северных регионах России» [8], более 40 статей в центральных российских и зарубежных изданиях.

Статья подготовлена на основе научных исследований, выполненных при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-38-00009 «Программно-целевое управление развитием Арктической зоны РФ, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого

## **Литература**

1. Концепция создания производства титана и продуктов на его основе как фактор устойчивого развития Севера и основной сырьевой базы России / В.Т. Калинин, Г.П. Лузин, А.И. Николаев, В.А. Цукерман // Химия в интересах устойчивого развития. Новосибирск, 1997. Т. 5, № 2. С. 163-168.
2. Калинин В.Т., Лузин Г.П., Цукерман В.А. Производства титана и попутных продуктов в Мурманской области: реальный шаг перехода к устойчивому развитию // Наука и бизнес на Мурмане. Т. 3: Проблемы устойчивого развития Мурманской области. Мурманск, 1997. С. 15-19.
3. Возможности реализации инвестиционных проектов / В.Т. Калинин, Г.П. Лузин, А.И. Николаев, В.А. Цукерман // Наука и бизнес на Мурмане. 1997. № 2.
4. Инновационный потенциал Кольской науки / под ред. В.Т. Калиникова. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 327 с.
5. Цукерман В.А. Проблемы и перспективы инновационно-технологического развития экономики Севера // Экономика и управление. 2007. № 6. С. 76-78.
6. Портал информационной поддержки инноваций и бизнеса [Электронный ресурс]: сайт. URL: <http://www.innovbusiness.ru/organizations> (дата обращения: 25.08.2015).
7. Тенденции и особенности инновационной индустриализации в северных регионах России / коллектив авторов; под науч. ред. В.С. Селина, В.А. Цукермана. Апатиты: КНЦ РАН, 2014. 162 с.
8. Горидько Н.П., Нижегородцев Р.М., Цукерман В.А. Инновационные векторы экономического роста северных регионов: возможности, оценки, прогнозы. Апатиты: КНЦ РАН, 2013. 199 с.

## **Сведения об авторе**

### **Цукерман Вячеслав Александрович,**

к.т.н., Институт экономических проблем им. Г.П. Лузина КНЦ РАН, Апатиты, Россия, [tsukerman@iep.kolasc.net.ru](mailto:tsukerman@iep.kolasc.net.ru)

### **Tsukerman Vyacheslav Alexandrovich,**

PhD (Engineering), G.P. Luzin Institute for Economic Studies of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [tsukerman@iep.kolasc.net.ru](mailto:tsukerman@iep.kolasc.net.ru)

## НОВЫЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

*Ю.В. Чеканова, А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Бычenea*

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

### Аннотация

Рассмотрена усовершенствованная схема радиационной очистки сфенового концентрата, позволяющая снизить эффективную радиоактивность до значений, соответствующих материалам I-II класса радиационной безопасности при незначительных потерях концентрата. Также предложена принципиальная схема легирования шихты обмазочной массы электродов. Введение легирующих элементов осуществляется на основе способности некоторых минеральных концентратов к их сорбции. Это позволит получить multifunctional компоненты сварочных материалов, способствующих улучшению сварочно-технологических характеристик шва.

### Ключевые слова:

*сварочные материалы, радиоактивность, легирование.*

## NEW MANUFACTURING FLOW CHARTS FOR WELDING MATERIAL COMPONENTS FROM SOURCES AVAILABLE ON THE KOLA PENINSULA

*U.V. Chekanova, A.I. Nikolaev, V.B. Petrov, U.V. Bychenya*

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Center of the RAS, Apatity, Russia*

### Abstract

The improved scheme for purification sphene concentrate is proposed, this scheme reduces the effective radioactivity of concentrate up to the values corresponding of the materials I-II class of radiation safety with minor losses of concentrate. As well as it is proposed the principal scheme for alloying of coating of the electrodes. Introduction of the alloying elements is based on these elements sorption by the concentrates in sufficient quantities. This method will provide to obtain multifunctional components of welding materials that improve the characteristics of the weld metal.

### Keywords:

*welding materials, radioactivity, alloying of electrode coating.*

После распада СССР многие крупные электродные предприятия остались на территории современной Украины. Таким образом, в связи со сложившейся политической и экономической обстановкой возникли сложности в импорте качественных сварочных электродов, а также сырья для их производства. Уже многие годы ведется научно-исследовательская работа по изысканию новых сырьевых источников сварочных материалов со стабильными свойствами, а также альтернативных традиционным компонентам покрытия электродов. ИХТРЭМС совместно с ЦНИИ КМ «Прометей», ОАО «Апатит», НПК «Механобр-техника» и другими организациями проводит работу по введению в состав покрытия электродов компонентов на основе сырья Кольского полуострова [1-3]. Большой интерес у сварщиков вызывает природнолегируемый сфеновый концентрат, введение которого в состав покрытий позволяет улучшить качества сварного шва [4, 5]. Однако сфеновый концентрат, получаемый как попутный продукт апатит-нефелинового производства, имеет ряд недостатков для применения его в качестве компонента покрытия сварочных электродов. В первую очередь, это наличие лимитируемых примесей фосфора (за счет примеси минерала апатита) и серы (за счет небольших включений сульфидных минералов). По разработанной ИХТРЭМС технологии очистки сфенового концентрата от примеси фосфора серной кислотой удалось достичь требуемых значений по содержанию как фосфора, так и серы для его применения в сварочных материалах [6, 7]. Однако в настоящее время требования по содержанию лимитируемых примесей ужесточились (до значений  $\leq 0.05$  мас. %), что потребовало внесения изменений в существующую технологию. Модернизация технологии заключалась в замене серной кислоты на соляную, что позволило избежать вторичного загрязнения концентрата примесью серы, увеличении времени взаимодействия концентрата с кислотой, а также в увеличении количества промывных вод. Таким образом, удалось удовлетворить требованиям сварщиков и совместно разработать технические условия на обезфосфоренный сфеновый концентрат ТУ 1715-081-00203938-2008.

За счет содержания в сфеновом концентрате примеси перовскита он относится к материалам II-III класса радиационной безопасности ( $A_{\text{эфф}} > 370$  Бк/кг). Для применения в качестве сварочных материалов допустимыми считаются продукты, относящиеся к I-II классу радиационной безопасности ( $A_{\text{эфф}} < 740$  Бк/кг). Таким образом, актуальным становится вопрос об отделении перовскита на стадии обогащения сфенового

концентрата. Плешаковым с соавторами была предложена схема радиационной очистки сфенового концентрата с использованием методов магнитной и электростатической сепарации [8, 9]. При реализации данной схемы на оборудовании, собранном на базе Горного института КНЦ РАН, удалось снизить удельную эффективность концентрата до значений менее 650 Бк/кг, однако потери концентрата при этом составили до 50%, что недопустимо для внедрения предложенной технологии в промышленность. Перед нами стояла задача снижения удельной радиоактивности сфенового концентрата при снижении его потерь. Модернизированная схема представлена на рис. 1. Для ее реализации использовали оборудование, выпускаемое НПК «Механобр-техника».

Ведение стадии нагрева концентрата до 200°C позволило уйти от рассева концентрата на фракции, а также четырехкратной перечистки промпродукта. В ходе магнитной и электростатической сепарации были получены следующие фракции: магнитная, проводящая, непроводящая и промпродукт. Максимальной удельной радиоактивностью обладают магнитная (811±96 Бк/кг) и проводящая (1020±125 Бк/кг) фракции, их суммарная доля составляет 10.6%. Целевая фракция, удельная радиоактивность которой снизилась до 624±75 Бк/кг, относится к материалам II класса по радиационной безопасности [10]. Таким образом, при реализации усовершенствованной нами схемы удастся снизить эффективную радиоактивность при допустимых потерях концентрата.



Рис. 1. Усовершенствованная схема радиационной очистки сфенового концентрата

Другой областью научных изысканий сварщиков является оптимизация сварочно-технологических характеристик металла шва. Для решения данной задачи применяют различные легирующие элементы, вводимые в состав сварочных компонентов. Традиционным способом легирования покрытий электродов является применение различных ферросплавов. Возможность легирования металла шва через содержащиеся в составе покрытия оксиды легирующих элементов была показана разными авторами [11-13]. На основании этих данных нами была разработана схема легирования шихты обмазочной массы электрода. Технологическая схема представлена на рис.2 и защищена патентом РФ [14]. Суть предлагаемого метода заключается в сорбционной способности некоторых компонентов сварочных материалов. Такие компоненты с помощью сорбции легируют необходимыми элементами, а затем вводят в состав обмазочной массы электродов [15]. Нарботанные по рассматриваемой схеме образцы прошли модельные испытания, в которых показали положительное влияние на содержание диффузионного водорода в наплавленном металле.

Рассматриваемые в данном докладе новые схемы получения компонентов покрытий электродов позволяют решить ряд актуальных проблем, связанных с применением минеральных продуктов Кольского полуострова в качестве сварочных материалов. Так, при реализации усовершенствованной схемы радиационной очистки сфенового концентрата удалось снизить его эффективную радиоактивность до допустимого уровня при одновременном снижении потерь сфена на стадии обогащения в 2-5 раз. При использовании схемы легирования шихты обмазочной массы покрытий электродов методом сорбции удалось достичь равномерности распределения малых количеств легирующих элементов в составе покрытий электродов, что повышает качество сварочных электродов.



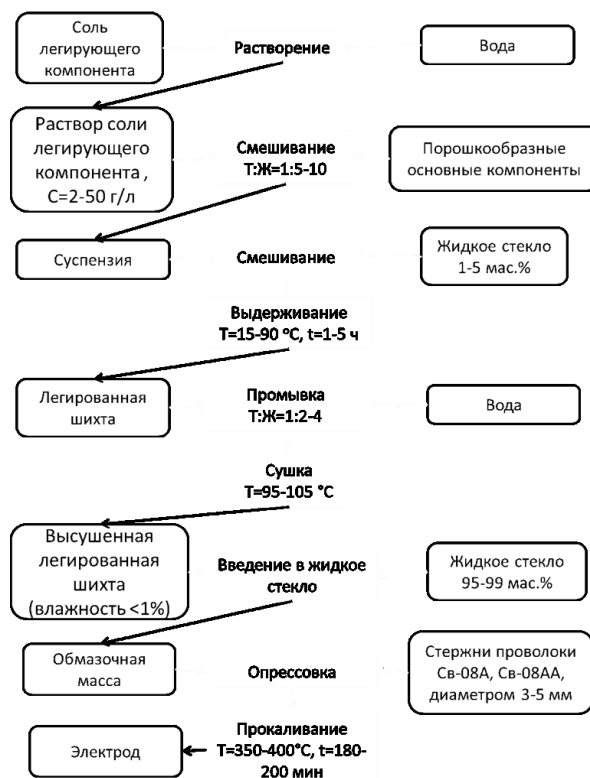


Рис.2. Схема легирования шихты обмазочной массы покрытия электродов

#### Литература

1. Характеристика сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Бычяня, Ю.В. Плешаков, Н.Я. Васильева, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. 2000. № 5. С. 36-40.
2. Титановое и титано-редкометаллическое сырье Кольского полуострова для производства сварочных материалов / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. 2004. № 9. С. 45-49.
3. Калинин В.Т., Николаев А.И., Брусницын Ю.Д. Перспективы использования минерально-сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов и флюсов // Вопросы материаловедения. 2006. № 1 (45). С. 201-211.
4. Сфеновый концентрат – перспективное титансодержащее сырье для получения пигментов и сварочных материалов / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева // Обогащение руд. 2005. № 4. С. 34-37.
5. Исследование кинетики влаго- и газовыделения из агломерированных флюсов и используемых для их изготовления исходных компонентов в инертной среде при высокотемпературном нагреве / С.И. Шекин, А.В. Баранов, Е.В. Андронов и др. // Вопросы материаловедения. 2003. № 4 (36). С. 34-40.
6. Технология комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев // Обогащение руд. 2004. № 2. С. 15-17.
7. Очистка сфенового концентрата от примеси фосфора разбавленными минеральными кислотами / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Г. Бычяня, Г.И. Кадырова // Химическая технология. 2007. № 3. С. 106-109.
8. Николаев А.И., Мельник Н.А., Плешаков Ю.В. Радиационная оценка новых сварочных материалов на основе сырья Карело-Кольского региона // Сварочное производство. 2000. № 1. С. 50-53.
9. Очистка сфенового концентрата от перовскита / В.К. Задорожный, А.И. Николаев, Н.А. Мельник и др. // Обогащение руд. 2006. № 6. С. 9-12.
10. Очистка сфенового концентрата от радионуклидов в обогатительном переделе / А.И. Николаев, Ю.В. Чеканова, В.Б. Петров, С.В. Дмитриев // Обогащение руд. 2014. № 2. С. 50-52.
11. Верхотуров А.Д., Бабенко Э.Г., Макиенко В.М. Методология создания сварочных материалов: монография / под ред. чл.-корр. РАН Б.А. Воронова. Хабаровск: ДВГУПС, 2009. 128 с.
12. Электрошлаковая сварка и наплавка / Б.Е. Патон [и др.]. М.: Машиностроение, 1980. 511 с.
13. Дудко Д.А., Сидорчук В.С. Металлургические процессы, протекающие при электрошлаковой сварке // Электрошлаковая сварка и наплавка. М.: Машиностроение, 1980. С. 89-135.
14. Пат. 2445198 Рос. Федерация, МПК В23К 35/40, В23К 35/365 (2006.1). Способ получения обмазочной массы для покрытия электродов / Петров В.Б., Адкина Ю.В., Бычяня Ю.Г., Николаев А.И.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. № 2010152395/02; заявл. 21.12.2010.; опубл. 20.03.2012, Бюл. № 8.

15. Введение легирующих элементов в компоненты сварочных материалов методом сорбции / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.В. Чеканова, Ю.Г. Быченя // Материалы Второй Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.). СПб., 2013. Т. 2. С. 154-156.

#### **Сведения об авторах**

##### **Чеканова Юлия Викторовна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, adkinayv@chemy.kolasc.net.ru

##### **Николаев Анатолий Иванович,**

д.т.н., член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

##### **Петров Виктор Борисович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, petrov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Быченя Юлия Германовна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

##### **Chekanova Yulia Victorovna,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, adkinayv@chemy.kolasc.net.ru

##### **Nikolaev Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Corresponding Member of the RAS, I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

##### **Petrov Victor Borisovich,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, petrov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Bychenya Yulia Germanovna,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.291.5

## **ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТА ПРИ ОБЖИГЕ И В ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ**

**Н.Ф. Щербина, Т.В. Кочеткова, Н.Н. Гришин**

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

#### **Аннотация**

Приведены результаты исследований по синтезу керамических пигментов на основе титаномагнетита с использованием в качестве модифицирующих добавок оксидов цинка, магния, кобальта и марганца. Методом рентгенофазового анализа определены фазовые составы полученных пигментов в зависимости от состава и температуры синтеза. Определены оптимальные составы пигментов и условия синтеза. Показано различное поведение пигментов одного состава при окрашивании глазурей.

#### **Ключевые слова:**

*титаномагнетит, оксиды металлов, синтез, пигменты, шпинели, глазури.*

## **EXPLORING THE TITANOMAGNETITE BEHAVIOUR DURING ROASTING AND IN GLAZE COATINGS**

**N.F. Scherbina, T.V. Kochetkova, N.N. Grishin**

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

#### **Abstract**

A study on synthesis of ceramic pigments, based on titanomagnetite, involving zinc, magnesium, cobalt, and manganese oxides as modifiers, is presented. Using the XRD analysis, there were determined the phase compositions of obtained pigments, depending on composition and synthesis conditions. It has been shown that pigments of similar compositions behave differently during the glaze coloring.

#### **Keywords:**

*titanomagnetite, metal oxides, synthesis, pigments, spinel, glazes.*

Оксидная керамика, в том числе из сложных оксидов, находит все более широкое применение. Для улучшения ее свойств используются добавки, образующие твердые растворы с основными фазами. Получение керамики из сложных оксидов сопряжено с рядом трудностей, связанных с необходимостью предварительного синтеза соединений. В этом случае к использованию модифицирующих добавок прибавляется возможность отклонения в сложных оксидах от стехиометрии. Понимание процессов, происходящих при образовании твердых растворов и сложных оксидов, помогает целенаправленно выбирать добавки и технологические приемы получения керамических материалов.

Одним из природных сложных оксидов является титаномагнетит, который может рассматриваться как многокомпонентная природная система. В рудах Хибинского массива его содержание составляет 1.8 мас. %. Титаномагнетит представляет собой, в основном, твердые растворы или механические смеси ильменита и магнетита. В некоторых титаномагнетитах Хибинского массива присутствует также ульвошпинель. Однако, как показывают рентгенометрические исследования, выделения титаномагнетита в ряде пегматитов и пород (хибиниты и луавриты) не содержат ульвошпинели и целиком состоят из магнетита и ильменита. Титаномагнетит обладает способностью к созданию непрерывного ряда твердых растворов, в образовании которых могут участвовать такие элементы как Mg, Mn, Co, Ni и др.

Для разных областей применения твердофазных материалов применяются различные методы синтеза. Наиболее распространенным и доступным методом проведения твердофазных реакций является механическое смешивание при одновременном измельчении исходных материалов с последующей термической обработкой.

При окрашивании глазури наиболее приемлемым решением является введение в них в качестве второй фазы пигментов (керамических красок). В качестве пигментов служат окрашенные соединения, устойчивые при высоких температурах и инертные к силикатным расплавам. Цвет, в который окрашиваются ионы в силикатных стеклах, зависит в основном от их валентного состояния и координационного числа [1, 2].

Одной из наиболее подходящих кристаллических решеток для разработки на ее основе большой гаммы стабильных красок является решетка шпинели. В этой решетке присутствуют ионы с различной валентностью как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координациях. При изменении валентного состояния или степени окисления этих ионов возникает возможность окрашивания с помощью одного и того же иона различных стекол в различные цвета.

Для исследований использовали титаномагнетитовый концентрат ОАО «Апатит», получаемый при переработке апатитонефелиновых руд. Титаномагнетитовый концентрат представляет собой тонкодисперсный порошок. В его гранулометрическом составе преобладает фракция размером менее 0.07 мм. Содержание титаномагнетита в концентрате составляет 95 мас. %, в качестве примесей присутствуют сфен, апатит, эгирин и нефелин.

Использованный нами титаномагнетит частично очищен от примесей. Химический состав представлен следующими оксидами (мас. %):  $Fe_2O_3$  – 32-37; FeO – 36.0-45.0;  $TiO_2$  – 14.5-16.5;  $SiO_2$  – 1.0-4.0; CaO – 1.4-1.9; MnO – 1.6-2.0;  $P_2O_5$  – 0.2-0.5;  $V_2O_5$  – 0.3-0.5; MgO – 0.4-0.9;  $Na_2O$  – 0.3-0.9;  $K_2O$  – 0.2-0.6. Его фазовый состав представлен магнетитом, ильменитом, ульвошпинелью и, в качестве примеси, нефелином. При обжиге титаномагнетита в интервале температур 900-1200°C ульвошпинель разлагается с образованием магнетита и ильменита (рис.1). При конечных температурах обжига фазовый состав материала представлен гематитом и псевдобрукитом.

Для получения пигментов на основе титаномагнетита титаномагнетитовый концентрат измельчали в яшмовой ступке до полного прохождения через сито 0063 и смешивали с оксидами катионов-модификаторов: магния, цинка, марганца и кобальта. Полученную шихту увлажняли 1% поливиниловым спиртом, затем формовали таблетки при удельном давлении 30-50 МПа. Синтез пигментов проводили на смесях, содержащих от 20 до 60 мас. % оксидов катионовмодификаторов. Диапазон температур обжига составлял от 750 до 1200°C. Скорость подъема температуры в печи составляла 180°C/ч выдержкой при конечной температуре.

Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа позволили выявить оптимальные составы и температуру синтеза. Установлено, что образование шпинельных соединений начинается при температуре обжига 800-850°C и заканчивается при 1100-1200°C. Наиболее полно синтез проходит при изотермической выдержке не менее 4 ч. В синтезированных пигментах в основном присутствуют ферриты и титанаты вводимых катионов [3]. Полученные пигменты имеют структуру шпинели. Фазовый состав пигментов представлен на рис.2.

Для окрашивания глазури пигмент вводили в глазурную шихту в количестве 3-7 мас. %. Из полученной массы формовали таблетки и обжигали на керамической подложке при температуре 1040-1080°C. Установлено, что полученные стекла практически аморфны, а в качестве кристаллической фазы присутствует кварц.

Приведенные на рис.2 рентгенограммы подтверждают структуру синтезированных нами керамических пигментов. Основная структура пигментов формируется плотной упаковкой анионов кислорода как упругих шаров. В межкислородных тетраэдрических и октаэдрических пустотах размещены катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Mu^{+4}$ ,  $Mu^{+2}$ .

В настоящем сообщении приводятся данные, подтверждающие шпинельную структуру полученных керамических пигментов, а их цветность, также как и цветность глазури (табл.2), определяется электронными уровнями составляющих элементов, что будет более детально исследоваться в дальнейшем.

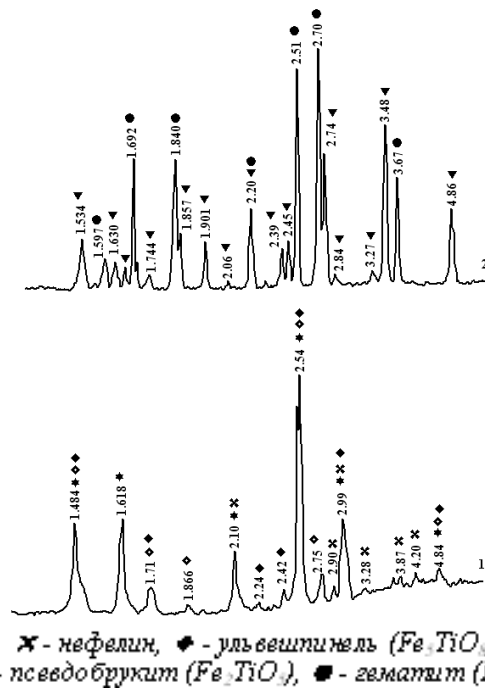


Рис.1. Рентгенограммы титаномагнетита:  
1 – сырец; 2 – обжиг при температуре 1200°C

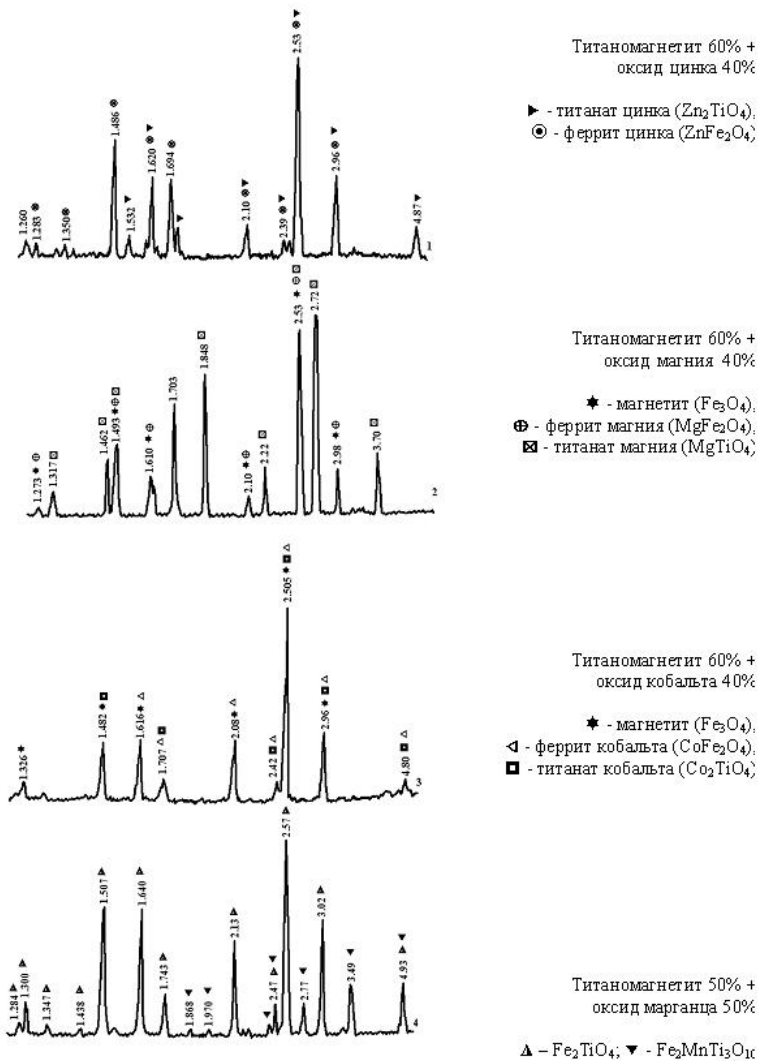


Рис.2. Рентгенограммы пигментов после обжига при температуре 1200°C

**Таблица 2.** Изменение цвета глазури в зависимости от содержания и вида модифицирующего оксида

Наименование оксида	Содержание оксида в шихте, мас. %	Цвет глазури			
		глушенная нефелиновая	прозрачная нефелиновая	глушенная цериевая	глушенная циркониевая
ZnO	10	Светло-коричневый	Темно-синий	Светло-серый	–
	20	Бежевый	То же	То же	–
	30	То же	Сиреневый	»	–
	40	»	Сиреневый с золотистыми вкраплениями	Серый	–
MgO	10	Песочный	Темно-сиреневый	Кремевый	Бежевый
	20	То же	Голубой	То же	То же
	30	»	То же	»	»
	40	»	Светло-серый	»	»
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Бежевый	Темно-синий с коричневыми вкраплениями	Светло-коричневый	Серовато-коричневый
	20	Светло-коричневый	То же	То же	То же
	30	Коричневый	Синий	»	»
	40	То же	То же	»	Бежевый

Если обобщить результаты по синтезу керамических пигментов на основе титаномагнетита, следует сказать, что все они обладают устойчивостью к действию высоких температур и могут быть использованы для окрашивания как прозрачных, так и глушенных глазурей.

#### Литература

1. Щербина Н.Ф., Кособокова П.А., Кузнецов В.Я. Изучение поведения титаномагнетитового концентрата в процессе нагревания // Химия, технология и свойства силикатных материалов: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 18-22.
2. Пат. 2248333 Рос. Федерация, МПК C03C 1/04, C04B 41/86. Керамический пигмент коричневого цвета / Щербина Н.Ф., Кочеткова Т.В., Елисеева В.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2003119671/03; заявл. 30.06.2003; опубл. 20.03.2005, Бюл. №8.
3. Щербина Н.Ф., Кузнецов В.Я., Кособокова П.А. Синтез соединений шпинельного типа на основе системы FeO·Fe<sub>2</sub>O·FeTiO<sub>3</sub>·ZnO // ИХТРЭМС КНЦ РАН. Апатиты, 2000. 5 с. Деп. в ВИНТИ 24.05.2000, № 1502-B99.

#### Сведения об авторах

##### Щербина Нина Федоровна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, sherb\_nf@chemy.kolasc.net.ru

##### Кочеткова Татьяна Викторовна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Koche\_TV@chemy.kolasc.net.ru

##### Гришин Николай Никитович,

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, grishin@chemy.kolasc.net.ru

##### Sherbina Nina Fedorovna,

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sherb\_nf@chemy.kolasc.net.ru

##### Kochetkova Tatiana Viktorovna,

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Koche\_TV@chemy.kolasc.net.ru

##### Grishin Nikilay Nikitovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, grishin@chemy.kolasc.net.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

*В.И. Сергиенко, А.В. Перфильев, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков*

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

### Аннотация

Представлены результаты исследования сорбционных свойств гидрофобно-модифицированных алюмосиликатных материалов по отношению к нефтяным углеводородам. Показана эффективность применения таких материалов для очистки вод в статическом и динамическом режиме. Установлено, что наибольшая степень очистки от плавающих нефтепродуктов достигается при использовании вспученного гидрофобизированного перлита и составляет 98.4%.

### Ключевые слова:

*гидрофобизация поверхности, гидрофобные адсорбенты, нефтяные углеводороды, природные алюмосиликаты.*

## OBTAINING AND APPLICATION OF HYDROPHOBIC ADSORBENTS ON THE BASIS OF ALUMINOSILICATES

*V.I. Sergienko, A.V. Perfilov, T.V. Ksenik, A.A. Yudakov*

*Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the, Vladivostok, Russia*

### Abstract

We present the results of the research of sorption characteristics of modified hydrophobic aluminosilicate adsorbents in terms of their oil hydrocarbons sorption ability. It was shown that obtained adsorbents are effective in both static and dynamic conditions. The best results were obtained for expanded hydrophobic perlite, the floating oil extraction rate reached 98.4 percent.

### Keywords:

*surface hydrophobization, hydrophobic adsorbents, oil hydrocarbons, natural aluminosilicate.*

### Введение

Современные темпы развития нефтегазового комплекса приводят к резко возрастающим техногенным нагрузкам на все объекты природной среды. Основной загрязнитель при этом – нефтяные углеводороды (НУВ). В водную систему НУВ поступают за счет нефти и нефтепродуктов (НП). Значительное количество плавающей нефти и нефтешламов удаляется механическими методами очистки. Однако для более глубокой очистки требуется применение сорбционных методов.

Одним из перспективных направлений в водоочистке является создание более эффективных адсорбентов путем модификации поверхности материалов природного происхождения с целью расширения спектра извлекаемых из воды примесей и повышения их селективности. При этом рационально использовать в качестве сырья для модификации материалы, запасы которых имеются в соответствующем регионе.

Эффективным методом модификации является гидрофобизация поверхности природных материалов. Однако различные способы гидрофобизации имеют ряд недостатков: сложность нанесения модифицирующего вещества на поверхность материала, большой расход, высокую стоимость гидрофобизатора [1]. Перспективным методом устранения этих недостатков может быть метод обработки сырья в газовой среде гидрофобизатора [2].

Таким образом, актуальной представляется задача получения гидрофобных адсорбентов на основе местных природных материалов методом искусственной гидрофобизации их поверхности путем осаждения модифицирующего вещества из газообразной среды.

### Объекты и методы исследования

*Объекты исследования* – вспученные природные алюмосиликаты Дальнего Востока России – перлит (Начикинское месторождение, п-ов Камчатка), аргиллит (Зыбунное месторождение, Приморский край), вермикулит (Кокшаровское месторождение, Приморский край).

*Гидрофобизация* поверхности материалов проводилась в газовой среде углеводородных соединений парами мазута топочного марки М-100 [3]. Обработка проводилась в опытно-промышленной установке Института химии ДВО РАН (рис.1) при температуре парообразования гидрофобизатора (360°C). Внесение гидрофобизатора осуществлялось сразу после прогрева материала. Материал выдерживали в течение 24 ч для полного насыщения гидрофобизатором и остывания до температуры окружающей среды.

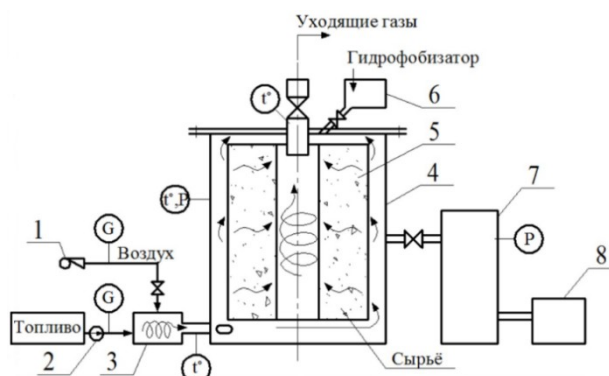


Рис. 1. Схема установки для гидрофобизации материалов [2]:

1 – магистраль подачи воздуха; 2 – магистраль подачи топлива; 3 – ввод теплоносителя; 4 – рабочая камера; 5 – загрузочная кассета; 6 – питатель; 7 – ресивер; 8 – вакуум-насос

### Исследование сорбционных свойств гидрофобизированных алюмосиликатов

**Нефтеемкость** определяли гравиметрически по разности масс исходного и насыщенного (в течение 24 ч) НП адсорбента [4]. Измерения проводились по следующим видам НП: мазут топочный марки М-100, масло моторное универсальное М8В [5], масло индустриальное И-40А [6].

**Водопоглощение** определяли по ГОСТ 8269.0–97 [7].

**Плаучесть** образцов определяли по методике [8]: в колбу диаметром 10 см, наполовину наполненную водой, насыпали 10 см<sup>3</sup> гранул образца и ежедневно подвергали встряхиванию. Определение плаучести проводилось путем сопоставления массы образца, остающегося (плавающего) на поверхности воды и осевшего на дно с течением времени.

**Сорбция в статических условиях.** Модельные системы, имитирующие разлив НП на поверхности воды, получали путем нанесения известного количества НП (мазута М-100) на поверхность воды. Затем на пятно НП равномерно наносился слой адсорбента (фракцией 3–5 мм) определенной массы и выдерживался в таком виде до полного насыщения адсорбента нефтепродуктом. После этого насыщенный адсорбент извлекали, давая стечь НП с видимой поверхности гранул, и взвешивали.

Определение массовых концентраций нефтепродуктов в пробах воды до и после сорбции проводили методом **ИК-спектроскопии**. Измерения проводились на концентратометре КН-2м (ПЭП «Сибэкоприбор», Россия).

Молекулярно-массовое распределение углеводородов с различным числом атомов углерода в пробах воды до и после сорбции исследовали методом **газожидкостной хроматографии (ГЖХ)**. Измерения проводились на газовом хроматографе *Shimadzu GC-2010* с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограф калибровали по смеси стандартов углеводородов C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> («Fluka», Германия).

**Сорбция в динамических условиях.** Испытания проводились на шахтных водах ликвидированных шахт «Нагорная» и «Глубокая» г. Партизанска. Пробы исследуемой воды пропускали через насыпной адсорбционный фильтр, состоящий из слоев песка и различных адсорбентов. Необходимость использования песка в качестве груза была вызвана высокой плаучестью исследуемых адсорбентов. Адсорбент и песок были помещены в колонку диаметром 50 мм. Высота нижнего слоя адсорбента составляла 200 мм, верхнего слоя песка – 40 мм. Движение исследуемой воды осуществлялось сверху вниз со скоростью пропускания 56 мл/мин (3.36 л/ч). Фильтрат отбирался в конические колбы, первые порции фильтрата (50 мл) отбрасывались. Всего было отобрано по 1000 мл фильтрата с каждого адсорбента. Песок предварительно промывали дистиллированной водой и прокаливали в муфельной печи 3 ч при температуре 500°C. Эффективность процесса адсорбции оценивали по величине перманганатной окисляемости [9].

### Результаты исследований

Физико-химические характеристики гидрофобно модифицированных алюмосиликатов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики вспученных гидрофобизированных алюмосиликатов

Образец	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Адсорбционная емкость, г/г			Водопоглощение, % мас.	Плаучесть, сут
		по мазуту М-100	по маслу М8В	по маслу И-40А		
Перлит	0.18	2.33	2.20	1.25	12.50	4
Аргиллит	0.30	0.56	0.40	0.51	11.11	4
Вермикулит	0.13	1.48	1.69	1.54	40.00	10

В таблице 2 приведены результаты сорбции мазута М-100 с поверхности воды (рН среды 6.72, температура 25°C).

**Таблица 2.** Результаты сорбции НП с поверхности воды в статических условиях

Образец	Время контакта, мин	Исходная концентрация НП, мг/л	Остаточная концентрация НП, мг/л	Степень очистки, %
Перлит	20	500.00	18.93 ± 4.73	96.21
	40		11.57 ± 2.89	97.69
	60		10.68 ± 2.67	97.86
	120		8.36 ± 2.09	98.33
	240		7.98 ± 2.00	98.40
Аргиллит	20	500.00	19.63 ± 4.91	96.07
	40		18.75 ± 4.69	96.25
	60		15.03 ± 3.76	96.99
	120		14.32 ± 3.58	97.14
	240		14.17 ± 3.54	97.17
Вермикулит	5	300.00	13.90 ± 3.48	95.45
	10		13.49 ± 3.37	95.58
	20		10.64 ± 2.66	96.51
	30		7.83 ± 1.96	97.43
	60		5.70 ± 1.43	98.13
	24 ч		5.64 ± 1.41	98.15

Установлено, что наибольшая степень очистки от плавающих НП достигается при использовании вспученного гидрофобизированного перлита и составляет 98.4%. Адсорбционное насыщение достигается в течение 240 мин.

В таблице 3 приведены результаты анализа проб исходной и очищенной воды методом ГЖХ.

**Таблица 3.** Результаты ГЖХ (органический загрязнитель – мазут М-100)

Перлит			Аргиллит		
Углеводород	$C_{исх.}$ , мг/л	$C_{ост.}$ , мг/л	Углеводород	$C_{исх.}$ , мг/л	$C_{ост.}$ , мг/л
C <sub>20</sub>	38.086	0.829	C <sub>20</sub>	38.086	1.015
C <sub>22</sub>	29.081	0.463	C <sub>22</sub>	29.081	0.618
C <sub>24</sub>	27.614	0.430	C <sub>24</sub>	27.614	0.587
C <sub>26</sub>	15.941	0.255	C <sub>26</sub>	15.941	0.378
C <sub>28</sub>	13.607	0.191	C <sub>28</sub>	13.607	0.234
C <sub>30</sub>	7.671	0.166	C <sub>30</sub>	7.671	0.188
C <sub>32</sub>	4.669	0.063	C <sub>32</sub>	4.669	0.099
C <sub>34</sub>	4.402	0.076	C <sub>34</sub>	4.402	0.103
C <sub>36</sub>	3.202	0.052	C <sub>36</sub>	3.202	0.051
Сумма	144.272	2.526	Сумма	144.272	3.272

(органический загрязнитель – диз. топливо [10])

Перлит			Аргиллит		
Углеводород	$C_{исх.}$ , мг/л	$C_{ост.}$ , мг/л	Углеводород	$C_{исх.}$ , мг/л	$C_{ост.}$ , мг/л
C <sub>10</sub>	310.405	0.756	C <sub>10</sub>	310.405	0.805
C <sub>20</sub>	10.891	0.111	C <sub>20</sub>	10.891	0.206
C <sub>22</sub>	6.673	–	C <sub>22</sub>	6.673	0.087
C <sub>24</sub>	5.216	0.053	C <sub>24</sub>	5.216	0.055
C <sub>26</sub>	–	–	C <sub>26</sub>	–	–
C <sub>28</sub>	2.454	0.069	C <sub>28</sub>	2.454	0.020
C <sub>30</sub>	1.611	0.021	C <sub>30</sub>	1.611	–
C <sub>32</sub>	–	–	C <sub>32</sub>	–	–
Сумма	337.173	1.010	Сумма	337.173	1.173

Как видно из табл.3, полученные адсорбенты эффективны при адсорбции углеводородов (УВ) с числом атомов в молекуле от 10 до 36. При этом некоторые УВ извлекаются полностью: C<sub>22</sub> при адсорбции на образце аргиллита и C<sub>30</sub> при адсорбции на образце перлита.

Из рисунка 2 видно, что с уменьшением фракции перлита происходит более эффективное удаление легкоокисляемых органических веществ. При очистке с использованием самой мелкой исследуемой фракции



(3-5 мм) величина перманганатной окисляемости снижается в 3.4 раза. Адсорбционная очистка с использованием аргиллита приводит к снижению легкоокисляемых органических соединений в 1.5 раза.

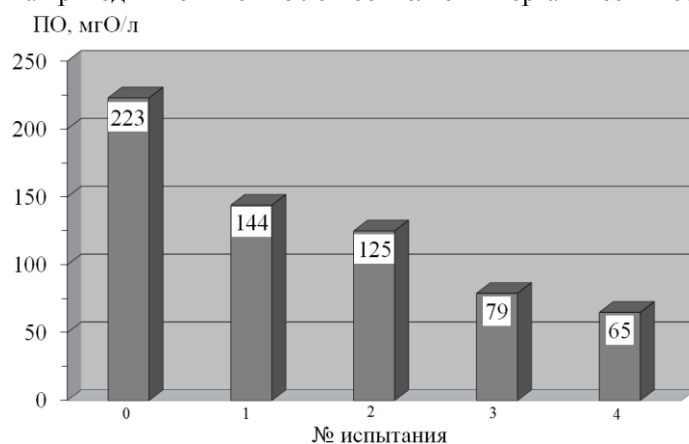


Рис.2. Результаты адсорбционной очистки шахтной воды: 0 – до фильтрации; 1–4 фильтрация через образцы:

1 – аргиллит, 2–4 – перлит фракций 7-10, 5-7 и 3-5 мм соответственно

Результаты исследований по очистке от НП шахтной воды шахты «Глубокая» с использованием вспученного гидрофобизированного перлита представлены в табл.4.

Таблица 4. Результаты очистки шахтной воды при различной высоте фильтрующей загрузки

$H_{\phi}$ , м	$D_{\phi}$ , м	$v_{\phi}$ , м/ч	$C_{НП}^{исх}$ , мг/л	$C_{НП}^{ост}$ , мг/л	$S$ , %
0.07	0.04	2.00	$2.55 \pm 0.64$	$1.90 \pm 0.48$	26
0.10				$1.33 \pm 0.33$	48
0.14				$1.15 \pm 0.29$	55

Примечание.  $H_{\phi}$  – высота фильтрующего слоя;  $D_{\phi}$  – диаметр фильтровальной колонки;  $v_{\phi}$  – линейная скорость фильтрования;  $C_{НП}^{исх}$  – исходная концентрация нефтепродуктов;  $C_{НП}^{ост}$  – остаточная концентрация нефтепродуктов;  $S$  – степень очистки.

### Заключение

В результате термохимической модификации (гидрофобизации в газовой среде углеводородных соединений) природных алюмосиликатов месторождений Дальнего Востока России получены эффективные органоминеральные адсорбенты для извлечения веществ органической природы из водных сред, обладающие такими характеристиками, как гидрофобность, олеофильность, плавучесть, нетоксичность.

Изучены сорбционные свойства полученных адсорбентов в статических и динамических условиях. Установлена возможность применения таких материалов для ликвидации аварийных разливов НП, а также в качестве фильтрующей загрузки.

### Литература

1. Перфильев А.В. Получение и свойства органоминеральных гидрофобных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов: дис. ... канд. хим. наук / ФГБУН Институт химии ДВО РАН. Владивосток, 2012. 153 с.
2. Юдаков А.А., Зубец В.Н. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов. Владивосток: Дальнаука, 1998. 182 с.
3. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 2005. 7 с.
4. Применение сорбента СТРГ для очистки водной поверхности от разливов нефти, нефтепродуктов, жиров и различных водонерастворимых органических соединений / В.Г. Сидоренко, Б.М. Коваленко, В.Ф. Тульский, И.А. Мерициди // Нефтепромысловое дело. 2002. № 12.
5. ГОСТ 10541-78. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. М.: Изд-во стандартов, 1995.
6. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2000.
7. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. М.: МНТКС, 1998. 99 с.
8. А. с. 1378913 СССР, МКИЗ В 01 J 20/32, С 02 F 1/28. Способ получения сорбента для сбора нефти с поверхности воды / А.В. Смородинов, Н.Н. Черниговский, В.А. Косимов; опубл. 07.03.1988.
9. ГОСТ 23268.12-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости. М.: Изд-во стандартов, 2003. 4 с.
10. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003. 6 с.

### *Сведения об авторах*

**Сергиенко Валентин Иванович,**

академик РАН, Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, chemi@ich.dvo.ru

**Перфильев Александр Владимирович,**

к.х.н., Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, a.v.perfilev@mail.ru

**Ксеник Татьяна Витальевна,**

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, tkсеник2609@mail.ru

**Юдаков Александр Алексеевич,**

д.т.н., Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, etcih@mail.ru

**Sergienko Valentin Ivanovich,**

academician of the RAS, Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, chemi@ich.dvo.ru

**Perfilev Aleksandr Vladimirovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, a.v.perfilev@mail.ru

**Ksenik Tatiana Vitalievna,**

Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, tkсеник2609@mail.ru

**Yudakov Aleksandr Alexeevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, etcih@mail.ru

УДК 666.19.7

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ДЛЯ СИНТЕЗА КОРДИЕРИТОВЫХ СИТАЛЛОВ**

**Л.Е. Меликсетян, Е.В. Кумкумаджян, Г.Г. Манукян, Н.Б. Князян**

*Институт общей и неорганической химии им академика М.Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения*

### **Аннотация**

Исследован процесс кристаллизации стекол кордиеритового состава, в котором произведена эквимолекулярная замена SiO<sub>2</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в интервале температур 800-1200°C. Для иницирования процесса кристаллизации стекла использовано совместное влияние MgF<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Выявлено, что кристаллизация стекол протекает через образование промежуточных фаз с образованием твердых растворов ( $\mu$ -кордиерит), шпинели MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сапфирина 4MgO<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>. Образование  $\alpha$ -кордиерита наблюдается при температурах термообработки более 900°C. В продуктах высокоборных стекол обнаружено выделение твердых растворов X-фазы. Показано, что при совместном присутствии твердых растворов, шпинели и  $\alpha$ -кордиерита в структуре закристаллизованного стекла как основных фаз можно получить ситаллы с ТКЛР (12-25)·10<sup>-7</sup>/°C.

### **Ключевые слова:**

*стекло, температура ликвидуса, температура стеклования, кристаллизация, ситалл, термическое расширение.*

## **THE INVESTIGATION OF DEVITRIFICATION PROCESS OF THE MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> SYSTEM FOR THE CORDIERITE GLASSCERAMICS SYNTHESIS**

**L.E. Meliksetyan, E.V. Kumkumadjyan, G.G. Manukyan, N.B. Knyazyan**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia*

### **Abstract**

The devitrification process of glasses having cordierite composition in which the equimolecular replacement of SiO<sub>2</sub> by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was performed, has been studied within the temperature range of 800-1200 °C. The combined influence of MgF<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> has been used for devitrification process initiation. It has been revealed that devitrification progresses with the formation of intermediate phases and solid solutions ( $\mu$ -cordierite), spinel MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sapphirine 4MgO<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>. The formation of  $\alpha$ -cordierite is observable at the temperatures of higher than 900°C on heating. The releasing of X-phase solid solutions has been discovered in the products of glasses with a high percentage of boric oxide. It has been shown that in the case of simultaneous presence of solid solutions, spinel and  $\alpha$ -cordierite in the structure of crystallized glass as main phases, the glassceramics with the (12-25)·10<sup>-7</sup>/°C thermal coefficient of linear expansion can be produced.

### **Keywords:**

*glass, liquidus temperature, vitrification temperature, crystallization, glassceramic, thermal dilatation.*

Повышенный интерес к ситаллам кордиеритового состава, вызванный появлением новых областей их применения, связанных с их эксплуатацией при высоких температурах и давлений, обусловил важность исследований, снижающих температуры варки и термической обработки стекол. Основные требования, предъявляемые к новым составам и технологиям получения ситаллов – обеспечение высокой механической прочности, низких значений диэлектрических потерь и термического расширения [1].

Общеизвестно, что между структурой стекла и стеклокристаллического материала есть определенная взаимосвязь, а именно, идентичность структурных единиц и состав стекла, и его расположение на диаграмме состояния системы во многом обуславливают фазовый состав ситалла и, следовательно, его свойства. Так как стекло является переохлажденным расплавом, то кристаллизация стекла от низких температур происходит не в равновесных условиях. Вследствие этого, при кристаллизации изначально выделяются кристаллические фазы (они называются метастабильными фазами ввиду их узкого температурного интервала устойчивости), структурно близкие к структуре исходного стекла. Указанные фазовые превращения происходят с преодолением низких энергетических барьеров. Выявлено, что первичной фазой в кордиеритовом стекле при кристаллизации (ситаллизации) являются твердые растворы со структурой высокотемпературного кварца ( $\mu$ -кордиерит). Далее при повышении температуры ситаллизация стекла протекает перекристаллизацией твердых растворов [2]. Ступенчатый механизм процесса, т.е. последовательность реакции, характерен также для твердофазового синтеза кордиерита [3, 4].

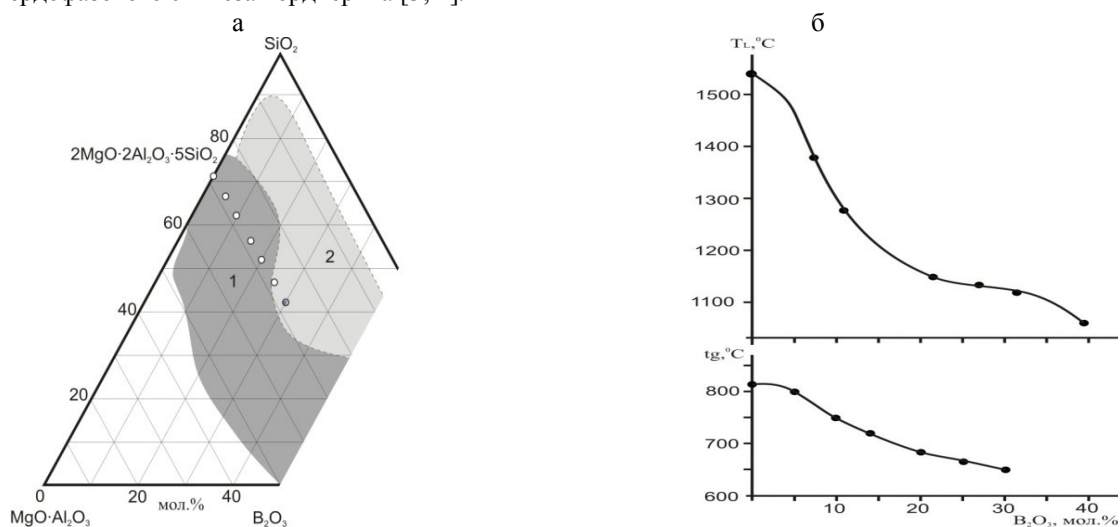


Рис.1. Области образования прозрачных стекол (1) и метастабильной ликвации (2) – а; изменение температуры ликвидуса системы  $(MgO \cdot Al_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2$  по разрезу  $MgO \cdot Al_2O_3 = 28.60$  мол. % и температуры стеклования стекол от состава – б

В представленной работе исследованы закономерности влияния эквимолекулярной замены  $SiO_2$  на  $B_2O_3$  на процесс кристаллизации и свойства стекол системы  $(MgO \cdot Al_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2$ . Исследовались стекла, составы которых расположены на прямой диаграммы стеклообразования с постоянным содержанием  $MgO/Al_2O_3=1$ . Стекла синтезированы в платино-родиевом тигле при температурах 1500-1650°C в течение 60 мин из химически чистых реактивов  $MgCO_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $H_3BO_3$  и  $SiO_2$ . Расплав выливался на холодную стальную плиту. В качестве инициирования процесса гетерогенной кристаллизации в состав стекол вводились  $MgF_2$  и  $TiO_2$ . На рис.1, а представлены область образования стекол и области стабильной и метастабильной ликвации системы  $(MgO \cdot Al_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2$ . Видно, что область метастабильной ликвации увеличивается при введении  $B_2O_3$ .

В псевдобинарной системе  $SiO_2 - MgO \cdot Al_2O_3$  образуется только одно соединение – кордиерит  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , плавящийся инконгруэнтно при 1545°C, разлагаясь на расплав и кристаллы муллита. Кордиерит образует несколько полиморфных форм, промежуточных фаз и твердых растворов. Состав кордиерита расположен в области стеклообразования, и считается, что изоморфное вхождение алюминия в структуру стекла происходит за счет образования комплексов  $[AlO_4]_2 [Mg^{2+}]$ . Однако указанное замещение происходит в узких пределах в связи с высокой силой поля катиона магния, препятствующей после определенной концентрации  $Al_2O_3$  реализации тетраэдрической координации алюминия. При кристаллизации расплава эвтектического состава с температурой ликвидуса 1445°C ( $SiO_2 \ 78.8:2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 = 21.2$ ) выделяются кордиерит, муллит и тридимит [5]. Стеклообразование в системе  $SiO_2 - MgO \cdot Al_2O_3$  прекращается из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы. Характерной особенностью представленной диаграммы является то, что границы области стеклообразования в псевдотройной системе не параллельны концентрационной линии  $MgO/Al_2O_3=1$ , что указывает на изменение структурного положения катионов алюминия и магния при эквимольном замещении  $SiO_2$  на  $B_2O_3$ . Быстрая кристаллизация стекла кордиеритового или близкого к нему состава приводит к образованию метастабильной фазы –  $\alpha$ -кордиерита, которую можно

дополнительной термообработкой перевести в более устойчивое низкотемпературное состояние. При изучении влияния  $B_2O_3$  на температуру ликвидуса системы выявлено образование метастабильной области расщепления, о чем свидетельствует S-образная форма изменения кривой температуры ликвидуса (рис.1б). Метастабильное состояние сохраняется до низких температур, о чем свидетельствует смещение границы прозрачных стекол за линию  $MgO/Al_2O_3=1$ .

Известно, что области стабильного или метастабильного существования отдельных кордиеритовых фаз могут изменяться от состава. На рис.2 представлены фазовые превращения при кристаллизации стекол кордиеритового состава, содержащих 10, 20, 30 мол. %  $B_2O_3$  вместо  $SiO_2$ , без предварительной термической обработки. Как видно из рисунков, процесс кристаллизации стекол проходит ступенчато и последовательность выделения фаз и фазовых переходов для всех стекол одинакова лишь с той разницей, что во втором и третьем стекле дополнительно выделяется X-фаза. В качестве первичной кристаллической фазы во всех стеклах выделяется  $\mu$ -кордиерит, и с повышением температуры его количество резко снижается.

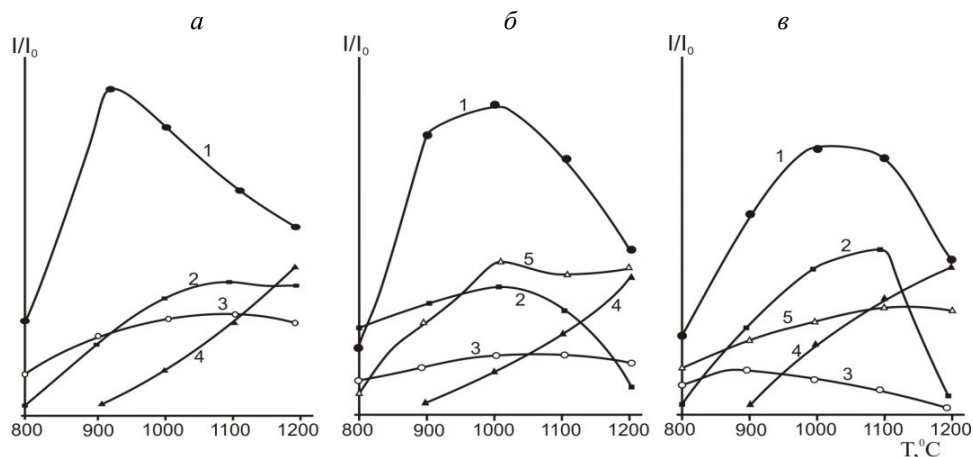


Рис.2. Кристаллические фазы, образующие при кристаллизации стекол системы  $(Mg \cdot Al_2O_3) - B_2O_3 - SiO_2$  по разрезу  $MgO \cdot Al_2O_3 = 28.60$  мол. %:  
 а – 10, б – 20, в – 30 мол. %  $B_2O_3$  (содержание  $TiO_2$  и  $MgF_2$  5 мол. %, время выдержки 2 ч);  
 1 –  $\mu$ -кордиерит; 2 – шпинель  $MgO \cdot Al_2O_3$ ; 3 – сапфирин; 4 –  $\alpha$ -кордиерит; 5 – X-фаза

При термообработке стекол выше  $1100^\circ C$  интенсивность выделения метастабильного твердого раствора резко снижается и в продуктах кристаллизации стекла при  $1200^\circ C$  количество метастабильной фазы и  $\alpha$ -кордиерита соизмеримо. По-видимому, состав твердого раствора обогащается оксидом  $B_2O_3$  с учетом возможности  $[BO_4]_2Mg^{2+}$ -комплексов входит в пространственный алюмосиликатный каркас стекла за счет координационных переходов  $BO_3 \rightarrow BO_4$  с локализацией катиона магния на тетраэдре, компенсирующего отрицательный заряд. Несмотря на предпочтительность образования алюминий-кислородных тетраэдров с учетом отношений радиусов ионов ( $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) и  $O^{2-}$  к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии, до определенной концентрации  $B_2O_3$  дополнительное введение  $MgF_2$  и образование концевых связей в структуре стекла способствуют координационным переходам бора. Таким образом, можно предположить, что выделившийся твердый раствор с увеличением концентрации боратных группировок может иметь различные степени упорядоченности и температуры перекристаллизации.

Следует отметить, что во многих работах указывается также выделение других метастабильных фаз: силикаты магния, петалитоподобная фаза, которые образуются в результате внедрения групп  $[AlO_4]_2Mg^{2+}$  между слоями твердых растворов на основе  $MgO \cdot SiO_2$  [6]. При низкотемпературной термообработке стекол одновременно с  $\mu$ -кордиеритом выделяются шпинель и кристобалит. При повышении температуры до  $1000^\circ C$  соотношение количества образующихся фаз практически сохраняется. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к резкому снижению образования твердого раствора, несмотря на превалирование этой фазы, и интенсивному выделению  $\alpha$ -кордиерита, что количественно соизмеримо с  $\mu$ -кордиеритом. В продуктах кристаллизации стекла, содержащего 20 мол. %  $B_2O_3$ , появляется новая X-фаза, интенсивное выделение которой происходит выше  $900^\circ C$  и остается практически постоянным с дальнейшим повышением температуры обработки (рис.2б). С учетом положения состава стекла на диаграмме стеклообразования изученной системы можно предположить образование нового твердого раствора на основе твердых растворов высокотемпературного кварца, содержащего боратные комплексы при изоморфном замещении  $2Si^{4+} \rightarrow 2B^{3+} + Mg^{2+}$ . Косвенно на это указывает тот факт, что значительно уменьшаются интенсивности выделения шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  и сапфирина  $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (известны также формулы с другим соотношением оксидов). Согласно [7], такой гетеровалентный изоморфизм в структуре  $\mu$ -кордиерита может вызывать сжатие решетки

параллельно *c*-оси, расширение ее в перпендикулярном направлении и увеличение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) кристалла.

Увеличение концентрации в исходном стекле содержания  $V_2O_3$  проявляется в уменьшении интенсивностей выделения как  $\mu$ -кордиерита, так и X-фазы. Одновременно уменьшается интенсивность выделившегося сапфирина практически до его отсутствия при температуре  $1200^\circ C$ . При высоких температурах крайне мало становится также содержание шпинели в продуктах кристаллизации стекла. Следовательно, можно предположить, что при повышении температуры компоненты  $MgO$  и  $Al_2O_3$  выделяются из твердых растворов  $\mu$ -кордиерита и X-фазы, образуя шпинель, а также частично взаимодействуют с сапфирином, образуя  $\alpha$ -кордиерит, количество которого увеличивается в продуктах кристаллизации стекла.

Таким образом, процесс кристаллизации стекла для получения кордиеритовых ситаллов протекает через образования промежуточных фаз и его можно представить следующей схемой фазовых превращений: стекло  $\rightarrow 800-1000^\circ C$  (твердые растворы +  $MgO \cdot Al_2O_3 + 4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )  $\rightarrow >1100^\circ C$  преимущественно  $\alpha$ -кордиерит и твердые растворы.

Изменение состава метастабильных фаз, образующихся при кристаллизации стекла до интенсивного выделения  $\alpha$ -кордиерита, существенно влияет на термические и механические характеристики ситаллов. На рис.3 представлены зависимости ТКЛР стекол и ситаллов, полученных при одноступенчатой термической обработке исходных стекол.

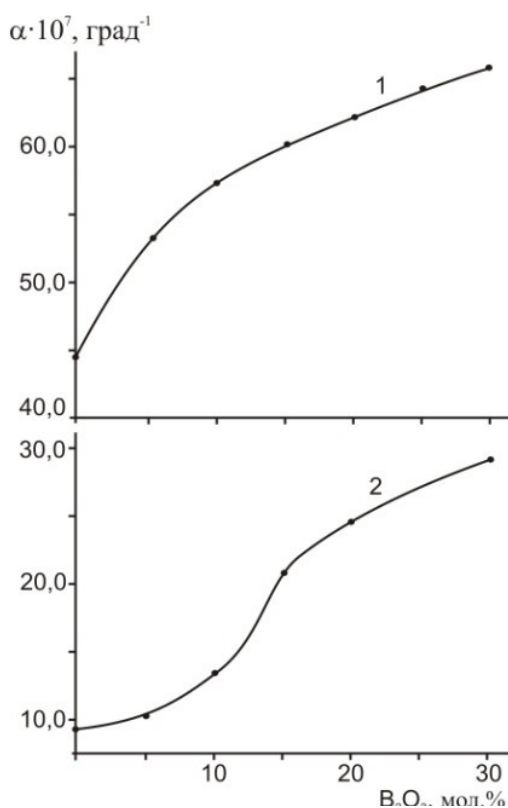


Рис.3. Зависимости ТКЛР стекол и ситаллов (термообработка при  $1000^\circ C$  6 ч)

Термическое расширение ситаллов, являющихся гетерогенными материалами, складывается из термического расширения составляющих фаз. Как видно из кривых, введение  $V_2O_3$  взамен  $SiO_2$  приводит к увеличению ТКЛР стекол (рис.3, кр.1) и совместное присутствие  $Al_2O_3$  и  $V_2O_3$  в стеклах не вызывает на кривых эффектов алюмообороной аномалии. Значения ТКЛР ситаллов (рис.3, кр. 2) с повышением содержания в их составе  $V_2O_3$  увеличиваются, но значительно низки по отношению к ТКЛР исходных стекол. Исходный ситалл состава кордиерита  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  (без стекловидной фазы) имеет достаточно низкий коэффициент расширения —  $\sim 9,5 \cdot 10^{-7} 1/^\circ C$  [8]. Ситаллы, содержащие  $V_2O_3$ , имеют сравнительно высокие значения ТКЛР, что связано с высоким содержанием шпинели и сапфирина как основных фаз. Учитывая то обстоятельство, что при температурах  $\sim 1000^\circ C$   $\mu$ -кордиерит преимущественно находится структурой высокотемпературного кварца, обладающего очень низким значением коэффициента расширения, относительно низкие значения ТКЛР синтезированных ситаллов, по-видимому, связаны с суммарным влиянием ТКЛР слагающих ситалл фаз.

Таким образом, на основе анализа процесса кристаллизации стекол кордиеритового состава в присутствии разных количеств  $V_2O_3$  можно обозначить сложный процесс фазовых переходов с образованием стабильных и метастабильных фаз, отличающихся разными значениями ТКЛР. Результаты исследования дают возможность синтезировать ситаллы с определенными теплофизическими параметрами с помощью

прекращения дальнейшей кристаллизации стекла на стадии образования определенного количества и соотношения необходимых кристаллических фаз.

### Литература

1. Саркисов П. Дж. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Наука и технология силикатных материалов: тр. междунар. конф. М.: ЦПО, 2003. Т. 1. С. 54-71.
2. Катализируемое зарождение кристаллов  $\mu$ - и  $\alpha$ -кордиерита в кордиеритовом стекле с добавкой  $TiO_2$  / А.М. Калинина, М.В. Фокин, В.Н. Филипович, И.Г. Полякова // Физ. и хим. стекла. 1986. № 4. С. 480-483.
3. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов // Химия. 1978. 288 с.
4. Костанян А.К., Манукян А.Г., Саргсян К.А. Золь-гель синтез кордиеритовых и кордиерит-муллитовых керамических материалов // Материалы IV Междунар. конф. по химии и хим. технологии. Ереван, 2015. С. 188-191.
5. Jung H., Dekteerov S.A., Pelton A.D. System  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // J. Phase Equilib. Diff. 2004. № 4. P. 329-340.
6. Синтез метастабильных магний- и цинксодержащих петалитоподобных фаз / Б.Г. Варшал, Л.Г. Байбурт, А.М. Гельбейгер, Н.Н. Малаховская, А.П. Наумкин // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1971. Т. 12, № 4. С. 712-716.
7. Mora N.D., Ziemath E.C., Zanotto E.D. Heterogeneous crystallization in cordierite // XVI Intern. Congress in Glass. Madrid, 1992. Vol. 5. P. 117-119.
8. Минерологическая энциклопедия / под ред. Л.Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.

### Сведения об авторах

**Князян Николай Бабкенович,**

д.т.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения, knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

**Манукян Гоарик Габриеловна,**

к.т.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения, goharin@rambler.ru

**Кумкумаджян Елена Викторовна,**

к.х.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения, ionx@sci.am

**Меликсетян Лилит Ервандовна,**

Институт общей и неорганической химии НАН РА, г. Ереван, Армения, ionx@sci.am

**Knyazyan Nikolay Babkenovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, knigo51@mail.ru, ionx@sci.am

**Manukyan Goharik Gabrielovna,**

PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, goharin@rambler.ru

**Kumkumajyan Elena Viktorovna,**

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, ionx@sci.am

**Meliksetyan Lilit Ervandovna,**

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, ionx@sci.am

## СЕКЦИЯ 2

# МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.23

## ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКА ХЛОРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЕСКОВ КЛАССИФИКАЦИИ ФАЙНШТЕЙНА

*К.М. Волчек<sup>1</sup>, А.Г. Касиков<sup>2</sup>, Е.С. Кшуманева<sup>2</sup>, С.В. Дрогобужская<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

Изучена в лабораторных и промышленных масштабах переработка высокосернистого остатка хлорного выщелачивания песков второй стадии классификации фاینштейна, содержащего драгметаллы. Основной проблемой переработки данного остатка по технологии жидкофазной сульфатизации является повышенное содержание элементарной серы (~45-55%), приводящей к неконтролируемому ходу процесса. Установлено, что элементарная сера может быть предварительно извлечена с помощью органических и неорганических реагентов, а остаток переработан по традиционной схеме с получением селективных концентратов драгметаллов.

### Ключевые слова:

*остаток выщелачивания, элементарная сера, жидкофазная сульфатизация, драгметаллы.*

## TREATMENT OF THE RESIDUE OF CHLORINE LEACHING OF THE CONVERTER MATTE CLASSIFICATION SANDS

*K.M. Volchek<sup>1</sup>, A.G. Kasikov<sup>2</sup>, E.S. Kshoumaneva<sup>2</sup>, S.V. Drogobuzhskaya<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia

<sup>2</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

Treatment of the high-sulfur residue of chlorine leaching of the converter matte classification sands containing noble metals was investigated during laboratory and industrial experiments. The main problem of this treatment by liquid sulfatization method is an elemental sulfur, which leads to uncontrolled process behavior. In this case sulfur can be removed by unorganic and organic reagents.

### Keywords:

*leaching residue, elemental sulfur, liquid sulfatization, noble metals.*

В настоящее время в АО «КГМК» производство металлического никеля осуществляется через электрорафинирование никелевых анодов. Черновые аноды содержат примеси: железо, кобальт, медь, серу. Часть электрического тока расходуется на растворение данных примесей. Незначительная часть никеля выводится с железистым кеком, кобальтовым концентратом и другими оборотными продуктами. В результате в технологической системе возникает дефицит никеля.

В АО «КГМК» реализовано восполнение дефицита по технологии хлорного выщелачивания никелевого порошка и осыпи никелевых анодов, одним из продуктов которой является остаток выщелачивания. Вследствие высокого содержания драгметаллов данный промпродукт перерабатывается по существующей технологии жидкофазной сульфатизации совместно с никелевым шламом до концентратов драгметаллов, а также на переделе анодной плавки никелевого производства с извлечением драгметаллов в никелевые аноды. Остаток выщелачивания обогащен по содержанию шлакообразующих элементов, в первую очередь кремнезема (до 15%), что приводит к существенному снижению кондиции основного концентрата драгметаллов – платинопалладиевого.

Одним из способов решения данной проблемы является поиск сырья со сниженным содержанием данных примесей.

Измельчение файнштейна сопровождается образованием песков второй стадии, которые представляют собой металлизированный промпродукт с содержанием никеля ~58%, серы ~10%. Лабораторные и промышленные исследования по хлорному выщелачиванию данного материала показали высокую степень извлечения никеля в раствор (~98%). Основу фазового состава остатка выщелачивания составляют: элементарная сера, CuS (ковеллин), Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (полидимит) и  $\gamma$ -NiS ( $\gamma$ -миллерит), в меньшей степени присутствуют тенорит (CuO), оксид (Cu<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>)O и сульфаты: CuSO<sub>4</sub> и Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>). Химический состав остатка, %: S элем. – ~45-55; Pd – 0.6-1; Cu – 14-18; Ni – 11-15; Fe – 1.4-1.8; SiO<sub>2</sub> – ~0.5%.

Основную трудность при переработке данного кека методом жидкофазной сульфатизации представляет поведение элементарной серы вследствие образования обильных возгонов, выраженного гарнисажа из-за агломерации и вскипания реакционной массы при взаимодействии серы с концентрированной серной кислотой. Данные процессы также сопровождаются повышенным расходом серной кислоты и увеличением объема оборотных растворов.

Предварительные опыты по пирометаллургическому удалению серы путем обжига или выплавки серы показали, что данное направление малоперспективно вследствие образования монолитных спеков.

С целью удаления серы из остатка были опробованы гидрохимические способы ее растворения с использованием растворов серосодержащих неорганических реагентов и органических растворителей. Контроль за содержанием благородных и других металлов осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Твердые остатки вскрывали автоклавным способом с привлечением микроволновой системы. Определение серы проводили на элементном анализаторе.

Эксперименты показали, что при использовании всех представленных в таблице реагентов достигается растворением основной массы элементарной серы. При этом в нерастворимом остатке остаются сульфидные, оксидные и металлизированные фазы. Однако кроме растворения серы наблюдали переход в раствор и других элементов. Наибольшая концентрация в растворах выщелачивания зафиксирована для селена. Переход благородных металлов для всех реагентов за исключением раствора гидроксида натрия был незначителен.

С учетом перехода благородных металлов в раствор и доступности реагента в дальнейшем для выщелачивания серы использовали растворы сульфита натрия. Исследования показали, что концентрация сульфита 220-240 г/л в исходном растворе выщелачивания является оптимальной, так как при хорошем извлечении элементарной серы в жидкую фазу (65-70% от общего исходного содержания) обеспечивается минимальный переход драгметаллов в раствор. Повышение концентрации сульфита относительно указанных пределов приводит к увеличению степени перехода в раствор драгметаллов, снижение концентрации сульфита приводит к резкому падению извлечения серы в раствор.

Однако при выщелачивании серы возникает проблема последующей утилизации серосодержащих растворов. Одним из возможных способов решения данной проблемы, опробованный в промышленных условиях, является оборот (в случае сульфита натрия) раствора на передел сгущения никелевого концентрата для осаждения переходящих в раствор драгметаллов. В случае перхлорэтилена проблема утилизации решается довольно просто, так как растворимость серы в органическом растворителе очень сильно зависит от температуры и после охлаждения сера выпадает в осадок в элементарном виде.

Ранее было показано, что эффективным способом утилизации серы может быть также использование ее щелочных растворов в процессах рудной и селективной флотации [1, 2]. В данной работе раствор выщелачивания с целью вовлечения в производственный цикл растворенных драгметаллов и оптимизации pH пульпы гидротранспорта никелевого производства предложено направлять в процесс сгущения пульпы никелевого концентрата, что позволяет исключить потери даже микроколичеств благородных металлов.

Влияние природы выщелачивающего агента на переход элементов в раствор при T=80°C и T:Ж=1:5

Элемент	Концентрация элементов в растворах выщелачивания в зависимости от природы реагента, мг/л			
	Na <sub>2</sub> S, 150 г/л	NaOH, 200 г/л	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 240 г/л	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (100%)
Ni	0.40	32.9	3.9	10
Cu	0.64	7.7	35.6	1.4
Se	273	757	712	3400
Te	12.1	110	0.75	1.8
Ag	0.01	6.7	0.01	4.4
Au	0.03	15.7	10.6	0.1
Pd	0.74	188.2	8.9	0.1
Pt	0.51	37.4	3.3	0.02
Rh	0.001	5.1	0.002	0.06
Ru	0.02	1.6	0.06	0.03
Ir	0.087	0.72	0.031	0.01



Остаток сульфитного выщелачивания по существующей технологии производства концентратов драгметаллов подвергали двухстадийной жидкофазной сульфатизации. На первой стадии, при 200°C, происходило удаление примесных компонентов (цветные металлы, железо, сера), которые выводятся с фильтратом в гидromеталлургическое производство никеля. На второй стадии, при 280°C, происходит переход в растворимое состояние ~60% Rh, Ru, Ir, Ag, а также доизвлекаются примеси. Фильтрат второй стадии сульфатизации последовательно подвергается переработке для осаждения серебра хлоридом натрия с получением концентрата серебра и автоклавному осаждению родия, рутения, иридия с получением концентрата металлов – спутников платины.

Фильтраты первой стадии и растворы после осаждения родия, рутения, иридия направляли в гидromеталлургическое производство никеля для извлечения цветных металлов.

Общее извлечение примесей в оборотные растворы составило, %:  $\Sigma$  Cu, Ni, Fe > 99; S ~95. Суммарное содержание драгметаллов в остатке сульфатизации – палладиево-платиновом концентрате – составило ~36% ( $\Sigma$  Pd + Pt = 32%), примесей  $\Sigma$  Cu + Ni + Fe + S = 3.4%; отношение Pd/Rh = 49.

По данной технологии в промышленных условиях переработано 4.8 т остатка хлорного выщелачивания песков классификации фэйнштейна.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет переработать материалы, основа которых представлена элементарной серой, гидromеталлургическими методами с получением концентратов драгметаллов и растворы цветных и примесных компонентов, пригодные для переработки в медно-никелевом производстве.

### **Литература**

1. Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., Максимов В.И. Использование элементарной серы для приготовления модификатора флотации медно-никелевых руд // Цветная металлургия. 2006. № 2. С. 16-21.
2. Касиков А.Г., Максимов В.И. Получение флотореагентов из отходов медно-никелевого производства и их использование в процессах рудной и селективной флотации // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: сб. докл. всерос. науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 8-11 апреля 2008 г.). Апатиты, 2008. Ч. 1. С. 95-97.

### **Сведения об авторах**

#### **Волчек Константин Михайлович,**

АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия, Volchekkm@kolagmk.ru

#### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

#### **Кшуманева Елена Сергеевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, kshum@chemy.kolasc.net.ru

#### **Дрогобужская Светлана Витальевна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

#### **Volchek Konstantin Mihailovich,**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia, Volchekkm@kolagmk.ru

#### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

#### **Kshumaneva Elena Sergeevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kshum\_es@chemy.kolasc.net.ru

#### **Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОСТАТКА ХЛОРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

К.М. Волчек<sup>1</sup>, А.Г. Касиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

В лабораторных и полупромышленных масштабах изучена переработка остатка хлорного выщелачивания никелевого порошка технологии электроэкстракции никеля из растворов гидрохлорирования по схеме: разделительная плавка – сернокислотное выщелачивание сплава. Установлено, что пирометаллургическая переработка позволяет получить сплав – коллектор драгметаллов, пригодный для дальнейшей переработки на концентраты драгметаллов. Одновременно в шлаковую фазу удаляется наиболее проблемная для гидromеталлургической переработки примесь – диоксид кремния. Проведение плавки с получением сплава с повышенным содержанием серы (до 12%) имеет значительные преимущества при осуществлении пиро- и гидromеталлургической стадий по сравнению с вариантом металлизированного сплава (до 3% серы).

### Ключевые слова:

остаток хлорного выщелачивания никелевого порошка, разделительная плавка, сернокислотное выщелачивание, драгметаллы.

## NOBLE METALS CONCENTRATE PRODUCTION DURING REPROCESSING OF THE RESIDUE OF CHLORINE LEACHING OF THE TUBE FURNACE NICKEL POWDER

К.М. Volchek<sup>1</sup>, A.G. Kasikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia

<sup>2</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

Treatment of the insoluble residue of chlorine leaching of the nickel powder was investigated during laboratory and half-industrial experiments. Experiments included pyro- and hydrometallurgical study. During melting noble metals concentrate at the alloy, which is processed for noble metals' concentrates. Pyrometallurgical study is also used for removing main deleterious impurity – silicon dioxide. High-sulfur alloys (content of sulfur up to 12%) have advantages over the low-sulfur alloys (content of sulfur up to 12%).

### Keywords:

residue of chlorine leaching nickel powder. top-and-bottom smelting, sulfuric acid solution, precious metals.

В АО «Кольская ГМК» реализуется технология электроэкстракции никеля из растворов гидрохлорирования никелевого порошка [1]. Более высокие технико-экономические показатели в значительной степени достигаются за счет исключения передела анодной плавки. В данном случае коллектором платиновых металлов и золота является остаток выщелачивания никелевого порошка.

Традиционная технология жидкофазной сульфатизации не позволяет перерабатывать подобный промпродукт до кондиционных концентратов драгметаллов. В соответствии с результатами структурного исследования, остаток выщелачивания содержит конгломераты частиц силикатов, которые коллектируются вместе с драгметаллами в остаток сульфатизации с соответствующим разубоживанием. Содержание кремнезема может достигать 15%, других шлакообразующих примесей – кальция, магния, алюминия ~2%. Кремнезем нерастворим при проведении жидкофазной сульфатизации, а переход при последующей переработке в оборотный раствор кальция, магния и алюминия может вызвать сбой в технологии никелевого производства.

Одним из возможных вариантов извлечения платиновых металлов из остатков является проведение их флотационного концентрирования, выполненного авторами работы [2]. Однако опробование данного способа в промышленных условиях на комбинате «Североникель» Кольской ГМК показало, что при флотации из-за высокого содержания кремнезема в пенном продукте флотоконцентраты не могут далее перерабатываться совместно со шламами методом жидкостной сульфатизации.

В данной работе приведены результаты исследований пирометаллургического рафинирования остатка выщелачивания от шлакообразующих примесей (Si, Ca, Mg, Al) и последующей гидromеталлургической переработки сплавов.

В ходе пирометаллургических исследований на металлизированный и сульфидно-металлический сплавы установлено, что плавка по второму варианту имеет ряд преимуществ как на стадии получения металлического сплава, так и при последующем измельчении и гидromеталлургической переработке.

Основным преимуществом при пирометаллургической переработке является снижение температуры плавки примерно на 100°C. После водной грануляции в случае сульфидно-металлического сплава отмечается лучшая измельчаемость гранул сплава, а также уменьшение размера частиц. Измельчение металлизированного сплава (S ~2-3%) сопровождалось значительными затруднениями.

Для обоих видов сплавов были проведены промышленные испытания на печи «Кульман». Измельчение сплава выполнено с использованием конусной инерционной дробилки и шаровой мельницы. Гидрометаллургическая переработка измельченного сплава проводилась в промышленном реакторе. Содержание никеля и меди в исходном растворе выщелачивания составляло 4-5 г/л, серной кислоты – 100-130 г/л. Для исключения образования водорода и сероводорода в процессе выщелачивания поддерживали окислительно-восстановительный потенциал не менее 100 мВ, что достигалось путем дозированной загрузки сплава. После полной загрузки реакционную массу выдерживали до прекращения срабатывания кислоты.

При выщелачивании металлизированного сплава получен концентрат драгметаллов с содержанием палладия 30.6%, из сульфидно-металлического – 40.8%.

Установлено, что выщелачивание обоих типов сплавов сопровождается переходом в раствор металлов – спутников платины (Rh, Ru и Ir), которые далее могут быть потеряны с оборотным раствором. Одними из определяющих факторов данного процесса являются продолжительность выщелачивания и содержание серы в сплаве. В процессе испытаний получены и выщелочены сплавы с содержанием серы 1.7-12%. Выщелачивание сплавов проводили в течение 26-30 и 59-63 ч. Результаты по переходу в раствор кардинально различаются в указанных пределах содержания серы и продолжительности. Наибольший переход в раствор родия (до 70%), рутения (до 70%), иридия (до 50%) происходил при выщелачивании сплавов с содержанием серы 1.7-2.8%. Для сульфидно-металлического сплава степень перехода платиновых металлов в раствор приблизительно в 2 раза ниже.

Переработка данных растворов потребует специальных методов вследствие низкого содержания драгметаллов (мг/л) и высокого – примесей (г/л): меди, никеля, железа, серной кислоты. Например, предварительные эксперименты показали возможность эффективной сорбции родия и рутения из данных растворов на волокнистых сорбентах, хотя данная технология требует доработки.

Опытные образцы остатков выщелачивания обоих типов были направлены на аффинажный завод для лабораторных исследований по определению показателей их переработки до чистых металлов. По результатам работ выдано заключение, что наиболее оптимальным для технологии является остаток выщелачивания сульфидно-металлического сплава.

Остаток выщелачивания сплава для повышения кондиции может быть также переработан на селективные концентраты по действующей технологии жидкофазной сульфатизации. Однако при лабораторном исследовании установлено, что остатки выщелачивания малосернистых (металлизированных) сплавов при сульфатизации, в отличие от остатков выщелачивания высокосернистых сплавов, склонны к гарнисажеобразованию, что значительно осложняет их переработку данным методом.

Кроме того, при условии двухстадийной сульфатизации, в отличие от остатка выщелачивания металлизированного сплава, на первой стадии – низкотемпературной – наблюдается частичный переход редких платиновых металлов в раствор, направляемый в никелевое производство, где редкие платиновые металлы при очистке растворов от железа способны соосаждаться в железистый кек, который в настоящее время является отвальным продуктом.

Таким образом, на настоящий момент более перспективным направлением при исследовании переработки остатка выщелачивания с использованием процесса предварительного пирометаллургического рафинирования является плавка на сплав с высоким содержанием серы.

## Литература

1. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О.А Хомченко, Г.И Садовская, В.Л. Дубровский, П.В. Смирнов, С.Л. Цапах // Цветные металлы. 2014. № 9. С. 81-88.
2. Ласточкина М.А., Вергизова Т.В., Грейвер Т.Н. Получение богатых концентратов платиновых металлов из полупродуктов медно-никелевого производства // Цветные металлы. 2009. № 9. С. 66-71.

## Сведения об авторах

**Волчек Константин Михайлович,**

АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия, Volchekkm@kolagmk.ru

**Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

**Volchek Konstantin Mihailovich,**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia, Volchekkm@kolagmk.ru

**Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

## ЭФФЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ИЗОЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Л.Г. Герасимова<sup>1</sup>, А.И. Николаев<sup>1</sup>, М.В. Маслова<sup>1</sup>, В.А. Жабрѳев<sup>2</sup>, С.В. Чуппина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

### Аннотация

Интерес к органосиликатным материалам – температуроустойчивым функциональным покрытиям, вакуумноплотным герметикам, высокотемпературным клеям – постоянно растет. Использование для их получения дешевых неорганических природных наполнителей позволяет без ущерба качеству значительно снизить их себестоимость.

### Ключевые слова:

наполнители, органосиликаты, защитные покрытия, прочностные и термоустойчивые свойства.

## ORGANIC PHASE-BASED EFFICIENT FILLERS FOR INSULATING MATERIALS AND COATINGS

L.G. Gerasimova<sup>1</sup>, A.I. Nikolaev<sup>1</sup>, M.V. Maslova<sup>1</sup>, V.A. Zhabrev<sup>2</sup>, S.V. Chuppina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

### Abstract

Current interest in organic silicate materials, such as temperature-resistant functional coatings, leak-proof sealing agents and high-temperature glues, is quite justified. When used in manufacture of inexpensive, inorganic natural fillers, they afford to reduce the product cost without detriment for its quality.

### Keywords:

fillers, organic silicates, protective coatings, strength and thermo-resistant properties.

Новые практические задачи, которые необходимо решать при создании изделий современной техники, направлены на повышение их теплостойкости, дезактивируемости, противокоррозионных, антиобледенительных и прочностных свойств. К числу материалов, с помощью которых можно решить поставленные задачи, относятся покрытия, герметики и клеи. В состав термоустойчивых защитных покрытий, высокотемпературных клеев и герметиков вводят главным образом неорганические пигменты и наполнители. На основе изучения сложных гетерогенных систем «органическое связующее – силикаты – стекловидные добавки – оксиды сеткообразователи – модификаторы – тугоплавкие оксиды» создаются новые композиции с теплостойкостью до 1100°C [1, 2]. Особый интерес представляют пигменты композиционного состава, содержащие в различном сочетании и количестве соединения титана, железа, хрома, алюминия, кремния, кальция. Свойства таких композиций определяются пигментной составляющей (оксиды титана, железа, хрома), которая окрашивает материалы, придавая им декоративный вид. Для получения ОСК могут быть использованы минеральные и синтетические техногенные отходы, которые пополняют хвостохранилища обогатительных и химических предприятий вредными для окружающей среды техногенными отходами.

В данной работе были использованы пигментные наполнители, полученные из хром-алюминиевого катализатора [3], – образец 1, железистоокисный пигмент на основе тонкой фракции золоуноса – образец 2, диоксид титана получен термолизом титановой соли  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – образец 3 и титаносиликат каркасной структуры (зорит) – образец 4. Размер частиц и показатели удельной поверхности образцов приведены ниже:

№ образца	Цвет	Размер частиц, мкм	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Светло-зеленый	фракция 5-20	7.9
2	Ярко-коричневый	2-50	12.8
3	Белый	0.5-10	39.0
4	То же	5-25	120

Предварительная термообработка пигментов и приготовление модельных органических композиций. Термообработку образцов 1 и 2 проводили в течение 3 ч при 300°C и при 1000°C. Порошки сохраняли дисперсность и цвет. Приготовление модельных композиций осуществляли в шаровой мельнице, куда загружали полиорганосилоксан, силикат, исследуемый пигмент и в случае необходимости растворитель (толуол) и методом механообработки готовили экспериментальные составы в течение 2 сут (табл.).

### Свойства модельных органических композиций

Пигмент	Цвет	Степень перетира, мкм	Адгезия покрытия, балл	Твердость покрытия, усл. ед.	Угол смачивания, град	Блеск, % после 450°С	Теплостойкость при 450°С, 3 ч
TiO <sub>2</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для сравнения	Ярко-зеленый	15	2	–	–	–	+
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + образец 1	Светло-зеленый	10	2	0.92	80	20	+
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + образец 2	Светло-розовый	15	1.5	0.86	91	20	+

Опытные образцы диоксида титана и титаносиликата (зорит) вводились в рецептуры покрытий состава «полиорганосилоксанолы – слоистые гидросиликаты – неорганические пигменты»:

- атмосферостойкие органосиликатные покрытия типа ОС-12-03 (ТУ 84-725-78 «Композиции органосиликатные», Технические условия с изм. 110) белого и шарового цветов;
- антиобледенительное органосиликатное покрытие типа ОС-56-22 (ТУ 2312-007-07507601-99) холодного отверждения серого цвета.

Покрытия наносили кистью на стеклянные и металлические подложки. Отверждение проводили при температуре 20°С, влажности 80% с использованием продукта АГМ-9 (ТУ 6-02-724), представляющего собой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан в смеси с  $\beta$ -аминоизопропилтриэтоксисиланом (H<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>).

Показано, что свойства композиций и покрытий атмосферостойкого назначения соответствуют требованиям, предъявляемым к покрытиям для данной области применения: адгезия (метод решетчатого надреза) 1-2 балла, твердость (по маятнику М-3) не менее 0.4 усл. ед., прочность на удар (по прибору У-1) не менее 30 кгс·см. Покрытия выдерживают тест на теплостойкость при +300°С и стойкость к перепаду температур от +300°С до -60°С. Декоративные свойства покрытий – высокие, в случае белых покрытий – коэффициент рассеянного отражения света не менее 85.

Добавка опытного образца «чистого» диоксида титана в рецептуру антиобледенительного покрытия (вместо традиционного рутила) замедляет расслаивание полимерной смеси «полидиметилсилоксанол – полидиметилфенилсиланол» и приводит к снижению адгезии покрытия к подложке и его гидрофобности, что обусловлено высокой поверхностной активностью частиц TiO<sub>2</sub> по отношению к органическому связующему. Титаносиликатный продукт с более низким показателем масляного числа показал положительную тенденцию для его использования в составе антиобледенительного покрытия.

#### Литература

1. Чуппина С.В. Современное состояние материаловедения органосиликатных композиций // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 2. С. 339-351.
2. Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Островский В.В. Органосиликатные композиции: каталог-справочник. Л.: Наука, 1980. 91 с.
3. Герасимова Л.Г., Котельников Г.Р., Шевырева Е.В. Антикоррозионные пигменты из отходов производства хромсодержащего катализатора // ЛКМ. 1998. № 6. С. 7-9.

#### Сведения об авторах

##### **Герасимова Лидия Георгиевна,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Николаев Анатолий Иванович,**

д.т.н., член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

##### **Маслова Марина Валентиновна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, maslova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Жабрев Валентин Александрович,**

д.х.н., член-корреспондент РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

##### **Чуппина Светлана Викторовна,**

д.х.н., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

##### **Gerasimova Lidia Georgievna,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Nikolaev Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Corresponding Member of the RAS, I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

**Maslova Marina Valentinovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslova@chemy.kolasc.net.ru

**Zhabrev Valentin Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Corresponding Member of the RAS, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

**Chuppina Svetlana Viktorovna,**

Dr.Sc. (Chemistry), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, Russia

УДК 546.881

## НОВЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

*Н.Н. Гришин,<sup>1</sup> Ю.Н. Нерадовский<sup>1,2</sup>, А.Г. Касиков,<sup>1</sup> Ю.Л. Войтеховский,<sup>2</sup> Е.Ю. Ракитина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

Технологические испытания, проведенные в ИХТРЭМС КНЦ РАН, показали, что из высокотитанистого концентрата возможно получение порошка железа с содержанием Фемет до 99%. Технология предложена для Хибинского титаномагнетита [1]. Принципиальная схема технологии опубликована в трудах международных совещаний [2-4]. Разработан вариант технологии получения Фемет и титановых прекурсоров путем прямого восстановления титаномагнетитов. В отличие от других технологий, в которых продукт, полученный после восстановления железа, плавится с получением ванадиевого чугуна и титанового шлака, в предлагаемой технологии восстановленное железо в твердой фазе отделяется от соединений титана, которые концентрируются в титанооксидной фракции, а ванадий после выщелачивания переходит в жидкую фазу. В результате получается порошок железа с содержанием Fe до 99% и титанооксидный полупродукт с содержанием оксидов титана разной степени восстановления до 85%.

### Ключевые слова:

*титаномагнетит, титаномагнетитовая руда, диоксид титана, титанистый шлак, титан, титанооксидная фракция, прямое получение железа, восстановление железа, ванадиевый чугун, переработка титаномагнетитовых руд.*

## NOVEL POWDER MATERIALS FROM TITANOMAGNETITE

*N.N. Grishin<sup>1</sup>, Yu.N. Neradovsky<sup>1,2</sup>, A.G. Kasikov<sup>1</sup>, Yu.L. Voitekhovsky<sup>2</sup>, E.Yu. Rakitina<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Geological Institute of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

As demonstrated by proof testing, carried out at the ICTREMRM KSC RAS, high-titanium concentrates can yield iron powders with Femet contents of up to 99%. The technology has been proposed for the Khibiny titanomagnetite [1]. The principal flow diagram has been reported at international conferences [2-4]. An alternative version of Femet and titanium precursors production, involving a direct reduction of titanomagnetites, has been developed. Unlike other technologies, involving smelting of the product of iron reduction and obtaining of vanadium cast iron and titanium slag, the reduced iron is proposed to isolate in the solid phase from titanium compounds concentrating in the titanium-oxide fraction, with vanadium passing to the liquid phase after leaching. The resulting iron powder contains up to 99% Fe and a titanium-oxide semi-product containing up to 85% of dissimilarly reduced titanium oxides.

### Keywords:

*titanomagnetite, titanomagnetite ore, titanium dioxide, titaniferous slag, titanium, titanium-oxide fraction, direct reduction of iron, iron reduction, vanadium cast iron, titanomagnetite ore processing.*

Коренные месторождения титаномагнетитовых руд являются важным ресурсом титана, железа, ванадия, никеля, меди и кобальта. Отношение к этим месторождениям в настоящее время неоднозначное, и они не в полной мере используются промышленностью в силу различного содержания титана. За рубежом с этим

промышленным типом руд связано 6.5% подтвержденных запасов железных руд, около 60% запасов  $TiO_2$  и более 90% запасов  $V_2O_5$ . Для России эти цифры составляют соответственно 18, 54 и 80%. Страны, обладающие крупнейшими запасами таких руд, – Китай, Россия, Канада, Норвегия, ЮАР, США, Финляндия и Бразилия [2]. Передовые позиции по использованию титаномагнетитовых руд занимает ЮАР, которая является крупнейшим в мире поставщиком ванадиевой продукции. На месторождении Мапочс Бушвельдского массива в ЮАР, руды которого содержат  $V_2O_5$  – 1.4-1.7%, Fe – 53-57% и  $TiO_2$  – 12-15%, полностью перерабатывается ванадий, а титан не извлекается. Компания «Отанмяки» в Финляндии также концентрируется на переработке титаномагнетитовых руд для производства ванадия, а железо и титан производит только как побочные продукты. Примечательно, что эта компания единственная, которая получает сульфидный высокобальтовый концентрат с содержанием S – 45% и Co – 0.6%. В настоящее время металлургическим методом перерабатываются только низкотитановые руды ( $Fe/TiO_2 > 8$ ), наиболее интенсивно это делается на Урале. В то же время действующие технологические процессы переработки низкотитановых титаномагнетитов не предусматривают целенаправленного извлечения титана в товарные продукты – главным образом в связи с низким содержанием титана в продуктах металлургического передела. Ключевыми звеньями комплексной пирометаллургической переработки ванадийсодержащих титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд являются восстановительная проплавка окискованного обогащенного сырья с получением ванадиевого чугуна с 0.3-1.5% V и титанистого шлака и передел чугуна до стали с переводом основного количества ванадия в малоизвестковый ванадиевый шлак (1-4% CaO, 15-25%  $V_2O_3$ , 25-35% Fe общ, менее 0.2%  $P_2O_5$ ). Шлаки такого состава считаются наиболее качественным сырьем для гидрохимического производства пентаоксида ванадия.

В 2015 г. ФАУ "Главгосэкспертиза России" Министерства регионального развития РФ выдало положительное заключение по разработке Собственно-Качканарского месторождения титаномагнетитовых руд в Свердловской области [1]. Добычу железной руды с Собственно-Качканарского месторождения планируется начать в 2015 г. Согласно проведенной доразведке, запасы руды здесь составляют 8.2 млрд т. А это, по оценкам экспертов, – порядка 140 лет стабильной работы горно-обогатительного комбината. Руды Качканарского типа относятся к низкотитанистым или железованадиевым, отношение  $Fe/TiO_2 = 11.6$ .

Это решение является важным шагом в развитии перспективы использования титаномагнетитовых руд вообще. Оно показывает, что проблемы переработки низкотитанистых титаномагнетитовых руд не существует.

Для Мурманской области проблема титаномагнетитовых руд также весьма актуальна. Здесь известно 13 месторождений железо-титановых руд. Титаномагнетиты характеризуются высоким содержанием железа, титана и ванадия. Запасы титановых руд оцениваются от 3.7 до 6 млрд т [3], суммарные ресурсы железа в изученных месторождениях составляют около 30-40 млрд т. Титаномагнетитовые руды могут стать альтернативной сырьевой базой выбывающих мощностей железорудных предприятий, в первую очередь Оленегорского и Ковдорского, где перерабатывается магнетит. Однако переработка титаномагнетита непосредственно в металлургических процессах доменного типа, в отличие от магнетита, имеет ряд ограничений, в частности, по содержанию титана, высоким потерям ванадия и др. По этому показателю все месторождения делятся на три группы: низкотитанистые или железованадиевые  $Fe/TiO_2 \geq 8$ ; среднетитанистые или железотитанованадиевые  $Fe/TiO_2 = 2-8$  и высокотитанистые  $Fe/TiO_2 \leq 2$ .

К собственно титаномагнетитовым и титаномагнетит-ильменитовым месторождениям Кольского региона относятся 7 месторождений (табл.1). Из них 3 месторождения аналогичны по составу рудам Качканарского типа, т.е. низкотитанистые или железованадиевые (отношение  $Fe/TiO_2 = 15-23$ ): Ачинское, Магазин-Устюрт и Магнетитовый Лог – все они находятся в Кейвах и являются труднодоступными. Четыре месторождения относятся к среднетитанистым или железотитанованадиевым (отношение  $Fe/TiO_2 = 4-5$ ): Гремяха-Вырмес, Цагинский, Центральный, Колвицкое. Эти месторождения изучены лучше, чем первые, и находятся в хорошо освоенных районах, где либо уже существует развитая сеть коммуникаций, либо намечается освоение. Однако в связи с высоким содержанием титана они не могут быть переработаны по обычной технологии и не представляют интереса для промышленности.

В связи с изложенным выше в КНЦ РАН совместно ИХТРЭМС и Геологическим институтом с 2007 по 2015 г. проводятся исследования новой технологии переработки среднетитанистых титаномагнетитовых руд. Исследования проведены на титаномагнетитах трех месторождений Кольского региона: Колвицкого, Гремяха-Вырмесского и Хибинского. Первый патент получен на метод получения железа из Хибинского титаномагнетита [5], но наиболее глубоко технология получения из титаномагнетита железа, титана и ванадия проработана на рудах Колвицкого месторождения [6]. В настоящее время лабораторными исследованиями доказана возможность получения из концентрата среднетитанистого титаномагнетита пирометаллургическим способом порошков железа, ванадата титана и нитрида титана. Полученные данные показали, что для переработки титаномагнетита химический состав не имеет значения, поэтому любое месторождение может быть использовано в качестве базового для укрупненных технологических испытаний.

В результате опытов установлено, что в процессе нагрева титаномагнетита в смеси с графитом и углекислым натрием при температуре 1100°C он полностью разлагается на два продукта (рис.1): металлическое железо (Fe 98.74%, Co 0.071%, Ni 0.156%, Cu 0.375%, Ti 0.217%, S 0.054%) и титанат натрия –  $Na_2(Ti,V,Fe,Mn,Mg,Al)_8O_{16}$  ( $TiO_2$  57.63-67.48%  $Na_2O$  9.71-16-99%,  $V_2O_5$  3.12-8-46%, FeO 2.78-12.13%,  $Al_2O_3$  0.48-0.89%, MnO 0.22-0.86%, MgO 6.18-13.86%).

При этом достигается практически полный вывод титана и ванадия в титанат. Оба продукта выделяются в виде самостоятельных фаз и могут быть разделены магнитной сепарацией. В лабораторных условиях в результате разделения постоянным магнитом получены концентраты с содержанием железа до 95% и титаната натрия до 97.5% (рис.2, 3).

**Таблица 1.** Сравнительные технологические показатели обогащения титаномагнетит-ильменитовых руд Кольского региона [4]

Массив	Состав концентратов				Получаемый концентрат				
	титаномагнетитовый			ильмени- товый	титаномагнетитовый			ильменитовый	
	Fe <sub>вал</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	выход	извлечение		выход	извлечение
						Fe <sub>вал</sub>	TiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>
Гремяха- Вырмесский	57.1	14.1	0.39	45.0	49.0	71.0	41.8	12.7	40.0
Цагинский	58.5	11.5	0.5	40.0	77.5	85	79	0.9	6.5
Ачинский	69.0	2.85	–	47.3	66.4	79.0	14.7	19.6	68.5
Магазин-Мусюр	67.1	4.32	0.85	46.5	73.1	87.4	32.4	14.4	65.5
Центральный	59.0	11.5	0.65	40.5	85.0	93.0	77.0	4.6	20.4
Колвицкое	60	–	–	40.5	–	95	–	–	20,4
Магнетитовый Лог	64.7	2.95	0.68	42.7	67.5	86.9	20.5	9.0	39.5

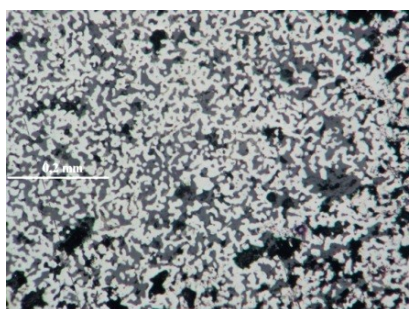


Рис.1. Губчатая структура сращения железа (белое) и титаната натрия (серое) после восстановления титаномагнетита

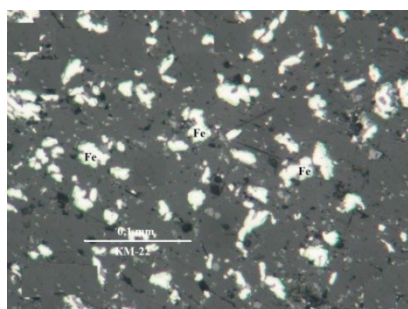


Рис.2. Концентрат железа, полученный после магнитной сепарации продуктов восстановления титаномагнетита

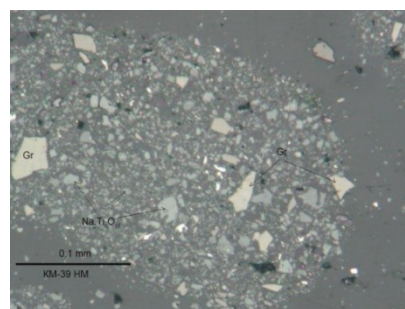


Рис.3. Концентрат титаната натрия, полученный после магнитной сепарации продуктов восстановления титаномагнетита

Концентрат титаната натрия в смеси с графитом и углекислым натрием снова нагревался до температуры 1200<sup>0</sup>С, в результате чего наблюдалось образование ванадата титана – TiV (O 2-9.2%, Ti 66.19-74.27%, V 21.02-22.65%, Al 0.05-0.45%, Fe 0.66-1.72%, Mn 0.04-0.13%, Mg 0.13-0.35%, Na 0.06-0.4%) и нитрида титана – TiN (N 16.8-25.61% Ti 70.98-79.81%, V 0.40-2.54%, Fe 0.47-4.13%). Ванадат титана, в связи с малым количеством титаната натрия, получен только как минеральная фаза на зернах железа (рис.4), а нитрид титана получен и в виде кристаллов на железе и в виде порошка (рис.5, 6).

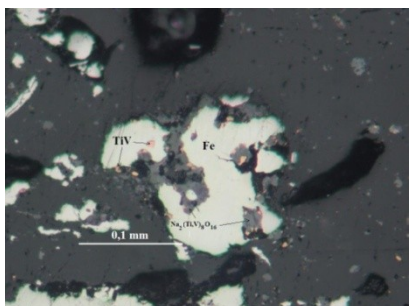


Рис.4. Выделения ванадата титана на железе

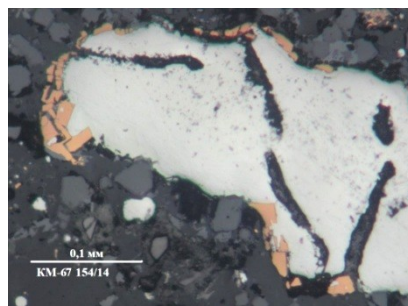


Рис.5. Выделения нитрида титана на железе

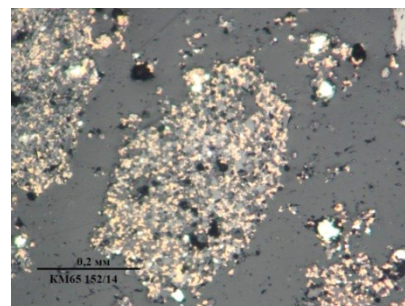


Рис.6. Порошок нитрида титана, полученного восстановлением из титаната натрия



Физические свойства порошковых материалов показывают (табл.2), что железо и титанат натрия неоднородны, а нитрид титана однороден и соответствует справочным данным. Более твердое железо получено при более высоких температурах опытов, вероятно, в результате насыщения углеродом. Титанат натрия характеризуется переменным составом, поэтому твердость значительно изменяется. Твердость нитрида титана немного занижена, поскольку измерения производились на мелких зернах.

**Таблица 2.** Физические свойства порошков из титаномагнетита

Продукт	Изучено образцов	Размеры зерен, мк	Цвет	Оптические свойства	Твердость, кГ/мм <sup>2</sup> Ср.
Железо 1	6	20-30	Белый	Изотропно	272.5-441.1 Ср. 317.2
Железо 2	2	15-16	То же	То же	671-844.6 Ср. 758.8
Титанат натрия	3	12-18	Серый	Анизотропен	783-1166 Ср. 921
Нитрид титана	1	10	Розовый, желтовато-коричневый	Изотропен	1609-2102 Ср. 1752

**Примечание.** Измерение твердости выполнено на приборе ПМТ-3, нагрузка 20 г.

### Выводы

Установлена возможность получения пирометаллургическими методами из среднетитанистых титаномагнетитов порошковых продуктов, пригодных для промышленного использования: металлическое железо, титанат натрия, ванадат титана и нитрид титана.

Обнаружен новый оригинальный способ синтеза нитрида титана непосредственно из титаномагнетита без использования металлического титана.

### Литература

1. Добыча на Собственно-Качканарском месторождении начнется в 2015 году // Коммерсант.ru. Урал Екатеринбург [Электронный ресурс]: сайт. URL: <http://www.kommersant.ru/doc-rss/2133420> (дата обращения: 8.10.2015).
2. Вышегородский Д. Титаномагнетитовые руды – перспективная сырьевая база металлургии // Уральский рынок металлов [Электронный ресурс]: сайт. URL: <http://www.urm.ru/ru/75-journal121-article1546> (дата обращения: 8.10.2015).
3. Недра Северо-Запада Российской Федерации // В.А. Коровкин, Л.В. Турылева, Д.Г. Руденко, В.А. Журавлева, Г.Н. Ключникова. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургской картографической фабрики ВСЕГЕИ, 2003. 500 с.
4. Юдин Б.А. Окисные железо-титановые и железные руды магматических формаций Карелии и Кольского полуострова. Петрозаводск: Карелия, 1987. 213 с.
5. Пат. Рос. Федерация 2385962, МПК С22В 34/12; С22В 34/22; С22В 1/02; С22В 5/10 / Н.Н. Гришин, А.Г. Касиков, Е.Ю. Ракитина, Ю.Н. Нерадовский // Открытия. Изобретения. 2010. № 10.
6. К вопросу о методике обогащения и переработки титаномагнетитовых руд с сульфидами (на примере Колвицкого месторождения, Кольский п-ов) / Ю.Н. Нерадовский, Н.Н. Гришин, А.Г. Касиков, Е.Ю. Ракитина // Труды международного совещания, посвященного 5-летию Казахстанской Академии естественных наук «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного сырья». Плаксинские чтения–2014 (Алматы, 16-19 сентября 2014 г.). Алматы, 2014. С. 535-537.

### Сведения об авторах

#### **Гришин Николай Никитович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [grishin@chemy.kolasc.net.ru](mailto:grishin@chemy.kolasc.net.ru)

#### **Нерадовский Юрий Николаевич,**

к. г.-м.н., Геологический институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [nerad@geoksc.apatity.ru](mailto:nerad@geoksc.apatity.ru)

#### **Касиков Александр Георгиевич**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [kasikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kasikov@chemy.kolasc.net.ru)

#### **Войтеховский Юрий Леонидович,**

д.г.-м.н., Геологический институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [woyt@geoksc.apatity.ru](mailto:woyt@geoksc.apatity.ru)

#### **Ракитина Елена Юрьевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [rakitina@chemy.kolasc.net.ru](mailto:rakitina@chemy.kolasc.net.ru)

**Grishin Nikolai Nikitovich.,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, grishin@chemistry.kolasc.net.ru

**Neradovskiy Yuriy Nikolaevich,**

PhD (Geology and Mineralogy), Geological Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nerad@geoksc.apatity.ru

**Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

**Voytekhovskiy Yuriy Leonidovich,**

Dr.Sc. (Geology and Mineralogy), Geological Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, voyt@geoksc.apatity.ru

**Rakitina Elena Yurjevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, rakitina@chemistry.kolasc.net.ru

УДК542.61:546.817

## **ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТ СВИНЦА ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Л.В. Дьякова, А.Г. Касиков**

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

### **Аннотация**

Изучено влияние состава экстракционной смеси на извлечение свинца из хлоридных никелевых и кобальтовых растворов. Рассмотрена применимость смеси бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты с триоктилмином для глубокой очистки хлоридных растворов от примеси свинца (II).

### **Ключевые слова:**

*экстракция, свинец, хлоридный раствор, бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота, триоктилмин.*

## **SOLVENT EXTRACTION OF LEAD FROM CHLORIDE SOLUTIONS OF COBALT PRODUCTION**

**L.V.Dyakova, A.G.Kasikov**

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

### **Abstract**

The effect of extraction mixture composition on lead extraction from chloride nickel and cobalt solutions has been investigated. The performance of a mixture of bis(2,4,4-trimethylpentyl)di-thiophosphine acid with trioctylamine in deep purification of chloride solutions from the lead (II) impurity, is discussed.

### **Keywords:**

*solvent extraction, lead, chloride solution, bis(2,4,4-trimethylpentyl) di-thiophosphine acid, trioctylamine.*

На многих промышленных предприятиях, перерабатывающих сульфидные медно-никелевые руды, в том числе и на комбинате «Североникель», при выпуске никелевой и кобальтовой продукции стоит проблема очистки растворов от примесей тяжелых металлов, включая медь, цинк и свинец. Самой трудноудаляемой примесью является свинец (II). Примесь свинца (II), первоначально находящаяся в исходном рудном сырье, в процессе переработки накапливается в промпродуктах и, пройдя всю технологическую цепочку, попадает в католиты, уже из них – в конечную продукцию – металлический никель и кобальт.

Основными промышленными процессами очистки растворов от примесей металлов, в частности свинца, являются осаждение и сорбция. Однако эти процессы применительно к электролитам часто не позволяют получать металлы и их соединения высших марок.

Перспективным методом для извлечения металлов из хлоридных растворов является экстракция, в частности, третичными аминами [1]. Ранее нами был определен состав экстракционной смеси третичного амина с кетоном, используемой для извлечения примесей из кобальтовых хлоридных растворов [2-4].

При использовании смеси 30%-го триоктилмина (ТОА) в эскайде с 30 об. % 2-октанона для модельных и технологических хлоридных растворов установлено, что свинец экстрагируется с высокими коэффициентами распределения в области низких концентраций по хлор-иону (~1-1.5 моль/л Cl), при этом максимальная степень

извлечения свинца составила около 60%. С увеличением хлоридного фона коэффициенты распределения свинца уменьшаются, что обусловлено снижением концентрации хорошо экстрагируемого комплекса  $[PbCl_3]^-$ . Следовательно, для глубокого количественного извлечения свинца (II) экстракцию смесью 30%-го триоктиламина в эскайде с 30 об. % 2-октанона необходимо осуществлять на 2-3 ступенях при обязательной корректировке хлоридного фона.

Экстракционное извлечение свинца (II) осуществлялось и кислородсодержащим экстрагентом – бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (торговое название Cyanex 301) различной концентрации в разбавителе – Escaid 100, а также смесями Cyanex 301 с добавками ТОА без корректировки хлоридного фона. Эксперименты по экстракции проводились из технологического раствора комбината «Североникель», состава, г·л<sup>-1</sup>: Ni – 168; Fe – 9.2, Co – 3.4, Mn – 0.33, Pb – 0.59.

При экстракции индивидуальным экстрагентом Cyanex 301 в разбавителе его концентрация варьировалась от 5 до 15%. Как видно из табл., в зависимости от концентрации экстрагента степень извлечения свинца изменяется от 64.5 до 95.2%. Созэкстракция остальных элементов также значительна и составляет от 63.6 до 81.5%. Однако если кобальт, железо и марганец можно затем удалить на стадии промывки, то реэкстракция свинца из индивидуальной бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты практически невозможна.

Влияние состава экстракционной смеси на извлечение элементов, O:B=1:1

Концентрация экстрагента в смеси	Содержание в водной фазе, г·л <sup>-1</sup>					Извлечение, E, %			
	Co	Fe	Mn	Pb	D <sub>Pb</sub>	Co	Fe	Mn	Pb
5% Cyanex 301	1.23	3.2	0.12	0.21	1.81	63.9	65.2	63.6	64.5
10% Cyanex 301	1.23	3.0	0.12	0.21	1.81	63.9	67.5	63.6	64.5
15% Cyanex 301	1.17	1.7	0.12	0.015	38.3	65.7	81.2	63.6	95.0
15% Cyanex 301+15% ТОА	0.91	3.5	0.27	0.005	117	73.6	62.1	18.2	99.2

Лучшие показатели при экстракции свинца (II) из хлоридного раствора (D<sub>Pb</sub> = 117) получены для смеси Cyanex 301 с третичным амином. При использовании смеси 15% Cyanex 301 + 15% ТОА минимальная концентрация Pb (II) в рафинате составила 0.005 г·л<sup>-1</sup>, т.е. достигнута 99%-я степень извлечения свинца (II) (табл.).

Исследования показали, что присутствие в экстракционной смеси триоктиламина не только повышает степень извлечения свинца (II) до 99.2%, но и способствует проведению реэкстракции минеральными кислотами. При использовании 6М HCl свинец (II) реэкстрагируется практически полностью из экстракта за одну ступень в течение 10 мин.

Сравнение результатов экстракции свинца из модельных растворов без примесей металлов и из технологических растворов показало, что присутствие в растворе ионов марганца (II), железа (III), кобальта (II) практически не изменяет показателей экстракции ионов свинца (II), в то же время различия в результатах экстрагирования указанных ионов и свинца (II) из водных растворов их солей позволяет определить условия селективного извлечения и разделения данных металлов при их совместном присутствии.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при использовании смеси 15% Cyanex 301 + 15% ТОА высокий коэффициент распределения свинца (II) и возможность регенерации экстрагента позволяет проводить эффективную очистку хлоридных никелевых и кобальтовых растворов от свинца (II).

## Литература

1. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1985. С. 221.
2. Дьякова Л.В., Касиков А.Г., Кадырова Г.И. Влияние природы и концентрации модификатора на экстракцию кобальта (II) из хлоридных растворов триоктиламином // ЖПХ. 2012. № 10. С. 54-58.
3. Дьякова Л.В., Касиков А.Г. Экстракционная очистка хлоридных кобальтовых растворов от примесей меди и цинка смесями на основе третичных аминов // Сб. тезисов докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии. Т. 1 / под редакцией Ю.А. Заходяевой, В.В. Беловой. М., 2012. С. 240-241.
4. Дьякова Л.В., Касиков А.Г. Экстракционное разделение никеля и сопутствующих металлов в хлоридных растворах с использованием триоктиламина // Сб. тезисов докладов 2-й Российской конференции с международным участием "Новые подходы в технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции" (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.). С. 205-207.

## Сведения об авторах

### Дьякова Людмила Владимировна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

### Касиков Александр Георгиевич,

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

**Dyakova Lyudmila Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

**Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.712.

## **ПЕРЕРАБОТКА КИАНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА**

**А.Г. Иванова, Н.Н. Гришин**

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

### **Аннотация**

Разрабатывается технология переработки кианитового концентрата методом спекания. Приводятся возможные варианты его переработки для получения глинозема с целью выбора оптимальных условий, пригодных для действующего промышленного производства глинозема и алюминия.

### **Ключевые слова:**

*кианитовый концентрат, глинозем, высокоглиноземистое сырье, выщелачивание, спекание.*

## **PROCESSING OF KYANITE CONCENTRATES OF THE KOLA PENINSULA WITH RECEIVING OF METALLURGICAL ALUMINA**

**A.G. Ivanova, N.N. Grishin**

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

### **Abstract**

A technology, incorporating sintering and leaching of kyanite concentrate, is being developed. Possible routes for producing alumina and optimal conditions adjustable to an operating plant manufacturing alumina and aluminum, are discussed.

### **Keywords:**

*kyanite concentrate, alumina, high-alumina raw materials, leaching, sintering.*

На Кольском полуострове выявлены крупнейшие в мире месторождения высокоглиноземистого сырья – кианитовых руд (Кейвские кианитовые месторождения до 20 млрд т), промышленное использование которых имеет большое значение для цветной металлургии. Кианитовый концентрат, полученный после гравитационного обогащения руды, содержит 55.9%  $Al_2O_3$ , т.е. по содержанию глинозема он не уступает лучшим сортам маложелезистых бокситов. Кианиты могут быть использованы для производства огнеупоров, силумина, алюминиево-кремниевых литейных сплавов, глинозема и абразивов.

Задача технологического исследования: теоретически и экспериментально показать возможность получения металлургического глинозема из нетрадиционного сырья – кианитов Кольского полуострова. На предыдущем этапе рассмотрена термодинамика карботермического восстановления кианитового концентрата. Это учитывалось при комплексном обогащении кианитового концентрата с целью удаления кремния в виде газообразного  $SiO$  и получения в остатке  $Al_2O_3$  [1-3]. Также использовались фторидные технологии обогащения кианитового концентрата и был получен высокоглиноземистый продукт со структурой корунда с содержанием  $Al_2O_3$  – 99%,  $SiO_2$  менее 0.01% и примесей железа 0.16%. Выход основного компонента ( $Al_2O_3$ ) составил 98% [4, 5]. Созданы патенты способов переработки кианитового концентрата для получения алюмооксидных полупродуктов [6, 7].

На данном этапе планируется удаление примесей и подготовка полученного продукта для производства металлургического алюминия и силумина нетрадиционными методами. Основными причинами, мешающими получению из кианитов кондиционных алюмооксидных концентратов для металлургии, являются примеси железа, титана, а также корундовая структура получаемого высокотемпературного алюмооксидного концентрата. Предполагается получение металлургического глинозема, в основном отвечающего промышленным требованиям, из кианита методом спекания.

Планируется:

1. Разработать замкнутую технологическую схему комплексной переработки кианитовых руд, гарантирующую экологическую безопасность окружающей среды и обеспечивающую высокую степень извлечения алюминия с суммарным содержанием примесей порядка 0.05%.

2. Определить физико-химические основы перевода примесей железа и титана в подвижное состояние, разработать схему их удаления.

3. Создать патентозащищаемые способы получения алюмооксидных полупродуктов, имеющих важное практическое значение для действующих предприятий.

За основу взят теоретический подход, основанный на принципах неравновесной термодинамики, и способ, рациональный по величине расходных коэффициентов и материальному потоку, включающий приготовление шихты из кианитового концентрата, негашеной извести и соды, спекание шихты и выщелачивание спека [8].

Совместным помолом готовили шихту из кианитового концентрата, негашеной извести (CaO) и соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при соотношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ ,  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2$ . Образцы прессовали, сушили и обжигали при  $T=1300^\circ\text{C}$ . При нейтрализации серной кислотой щелочного раствора, полученного после выщелачивания, образовался белый осадок гидроксида алюминия. Отфильтрованный осадок для удаления излишков воды обжигали при  $T=1000^\circ\text{C}$  и получали частично аморфный продукт, содержащий 98.33% –  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Несмотря на то что был получен высокоглиноземистый продукт, выход основного компонента составил не более 50%: вероятно, вследствие низкой температуры спекания не произошло завершение основных реакций образования алюмината натрия и двухкальциевого силиката.

Далее были проведены исследования для увеличения выхода основного компонента. Выявляли зависимости качества получаемого продукта от температуры и времени спекания и прокаливания, продолжительности выщелачивания и нейтрализации щелочного раствора, а также объема вводимой кислоты при осаждении гидроксида алюминия.

Готовили шихту того же состава в тех же соотношениях. Определили влияние времени и температуры обжига на качество получаемого продукта. При обжиге  $T=1400^\circ\text{C}$  с подъемом температуры 5 ч максимальный выход основного компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составил 63%. При обжиге с подъемом температуры 6 ч мы видим, что выход основного компонента по результатам химического анализа составил 67%.

Изучили зависимость качества получаемого продукта от количества вводимой серной кислоты при нейтрализации. Выявили, что введение 1.9%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает большее содержание и выход основного компонента (табл.1).

Увеличение температуры прокаливания осажденного гидроксида алюминия с 700 до  $800^\circ\text{C}$  привело к увеличению содержания основного компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) более чем на 20%, вероятно, вследствие потери воды и частичном удалении примесей (табл.1).

**Таблица 1.** Химический анализ материалов полученных при обжиге  $1400^\circ\text{C}$ , с подъемом температуры 5 ч

Количество вводимой при нейтрализации $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % после прокаливания		Выход $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %
	при $700^\circ\text{C}$	при $800^\circ\text{C}$	
1.8	64.3	86.64	62
1.9	64.8	85.63	63
2	56.4	–	62
2.1	56.7	–	57

Учитывая исследованные зависимости, для лучшего спекания всех компонентов шихты и увеличения выхода основного продукта обжиг проводили при  $T=1420^\circ\text{C}$  с подъемом температуры 6 ч и выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Осаждение проводили с добавкой 1.9%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осадок с гидроксидом алюминия для удаления излишков воды и примесей прокаливали при  $T=800^\circ\text{C}$ .

В этих условиях исследования также определяли влияние продолжительности выщелачивания и осаждения на качество получаемого продукта.

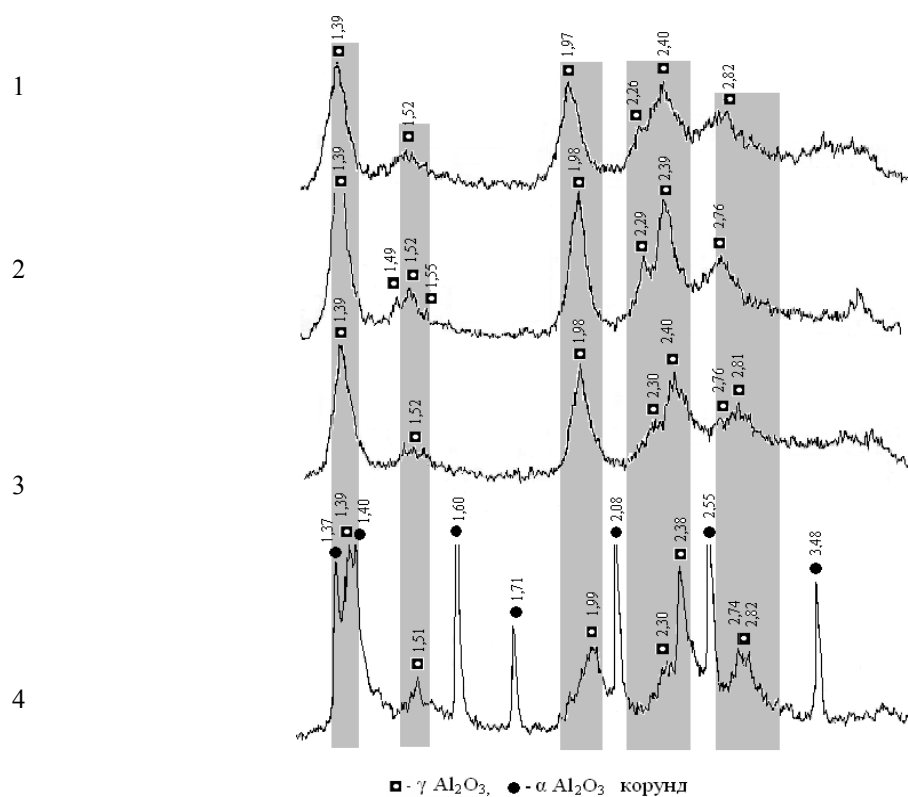
При температуре  $T=1420^\circ\text{C}$  были получены полностью спекшиеся образцы, которые не увеличились в объеме, но немного оплавившись. Образующиеся настывы незначительно повлияли на завершение главных целевых реакций образования алюмината натрия и двухкальциевого силиката, но их образование на производстве снижает производительность печных агрегатов.

Материал с максимальным содержанием  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , меньшим содержанием аморфной фазы и незначительным содержанием примесей был получен при выщелачивании спека в течении 120 мин и нейтрализации полученного щелочного раствора серной кислотой в течении 120 мин (рис., 2). Но в процессе получения этого материала определили 18% потерь основного компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). При выщелачивании спека в течении 60 мин и осаждении 60 мин наблюдается наибольшее количество аморфной фракции, которая содержит наибольшее количество нежелательной примеси  $\text{Na}_2\text{O}$  (табл.2 и рис., 1).

Материал, полученный при выщелачивании в течении 2.5 ч и нейтрализации щелочного раствора в течении 20 мин, имеет максимальный выход основного компонента (табл.2). Уменьшение времени нейтрализации щелочного раствора увеличивает выход основного компонента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2. Химический анализ полученных материалов

Компонент	Концентрация, мас.%		
	выщелачивание 60 мин, осаждение 60 мин	выщелачивание 120 мин, осаждение 120 мин	выщелачивание 150 мин, осаждение 20 мин
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.12	94.35	92.28
Na <sub>2</sub> O	6.73	0.31	0.09
SiO <sub>2</sub>	0.25	0.26	0.27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.10	0.05
SO <sub>3</sub>	7.50	4.76	6.28
K <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.03
CaO	0.06	0.07	0.06
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02
ZrO <sub>2</sub>	0.06	0.01	0.02
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.05	0.02



Рентгенограмма осадка, полученного после обжига шихты при  $T=1420^{\circ}\text{C}$ . Полученные из кианита продукты: 1 – выщелачивание 1 ч, осаждение 1 ч; 2 – выщелачивание 2 ч, осаждение 2 ч; 3 – выщелачивание 2.5 ч, осаждение 20 мин; 4 – глинозем с алюминиевого завода г.Кандалакша

Таблица 2. Зависимость качества получаемого продукта от времени выщелачивания и осаждения

Образцы	Время выщелачивания, мин	Время осаждения, мин	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в полученном материале, %	Выход Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
1	60	60	85.1	94.5
2	120	120	94.4	77.3
3	150	20	92.3	94.8

Полученный нами материал, по сравнению с глиноземом, используемым на Кандалакшском алюминиевом заводе – СУАЛ, не содержит высокопрочного неактивного корунда, что значительно облегчает его применение (рис.).

В результате был получен высокоглиноземистый продукт с большим содержанием и выходом основного компонента 92-94%  $Al_2O_3$ . Необходимо более детальное изучение технологии получения гамма-глинозема, чтобы ее можно было использовать на действующих предприятиях. Для сокращения использования дорогостоящей соды можно применять нефелин, что делает технологию обогащения кианитового концентрата экономически более выгодной.

#### Литература

1. Гришин Н.Н., Белогурова О.А, Иванова А.Г. Обогащение кианита путем карботермического восстановления // Новые огнеупоры: сырьевые материалы. 2010. № 5. С. 11-20.
2. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе  $Al_2O_3-SiO_2-C$  / Н.Н. Гришин, О.А. Белогурова, А.Г. Иванова, Ю.Н. Нерадовский, Ю.Л. Войтеховский // Цветные металлы: Аллюминий, глинозем, углеродные материалы. 2011. № 11. С. 9-13.
3. Комплексное восстановление кианитовой руды Кейвского месторождения / Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова, Ю.Н. Нерадовский, В.Т. Калинин // Технология металлов. 2013. № 7. С. 3-10.
4. Переработка кианитовой руды с использованием фторидных технологий / Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова, Ю.Н. Нерадовский, В.Т. Калинин // Технология металлов. 2013. № 9. С. 3-11.
5. Получение высокоглиноземистого продукта из кианитового концентрата Кейвского месторождения / Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова, Т.Н. Мухина, В.Т. Калинин // Технология металлов. 2014. № 4. С. 3-9.
6. Пат. 2489503 Рос. Федерация, МПК, С22В 5/10 (2006.01). Способ переработки кианитового концентрата / Гришин Н.Н., Иванова А.Г., Белогурова О.А.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012109300/02; заявл. 12.03.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22.
7. Пат. 2518807 Рос. Федерация, МПК, С22В 21/00, С22В 3/10, С01F 7/00 (2006.01). Способ переработки кианитового концентрата / Гришин Н.Н., Иванова А.Г.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013101401/02; заявл. 30.01.2013; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16.
8. Яшунин П.В., Киселев В.П. Кианиты – перспективное комплексное сырье алюминиевой промышленности // Труды ВАМИ. 1973. № 85. С. 113-116.

#### Сведения об авторах

##### Иванова Алла Геннадьевна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, ivanova@chemy.kolasc.net.ru

##### Гришин Николай Никитович,

д.х.н, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, grishin@chemy.kolasc.net.ru

##### Ivanova Alla Gennadievna,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, ivanova@chemy.kolasc.net.ru

##### Grishin Nikilay Nikitovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, grishin@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.223

## ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ СЕРЕБРА ИЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

**А.Г. Касиков<sup>1</sup>, К.М. Волчек<sup>2</sup>, И.А. Михеева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

#### Аннотация

Показано, что в отличие от золота и платиновых металлов при переработке сульфидных медно-никелевых руд значительная часть серебра подвергается рассеиванию по различным оборотным продуктам. С целью получения концентратов серебра проведены исследования и разработаны способы его извлечения из металлургической пыли никелевого производства и из остатков сернокислотного выщелачивания медных огарков. Для пыли никелевой анодной плавки разработан способ селективного выщелачивания серебра с помощью растворов тиосульфата натрия. Пыли от обжига никелевого концентрата предложено подвергать водному выщелачиванию с последующим извлечением из остатка свинца и серебра. Из остатков выщелачивания огарков с применением флотационного метода получены концентраты, содержащие от 2.5 до 10% суммы благородных металлов.

#### Ключевые слова:

серебро, благородные металлы, концентраты, остаток выщелачивания, флотация.

# PRODUCING OF SILVER CONCENTRATES FROM INTERMEDIATE PRODUCTS OF KOLA MINING METALLURGIC COMPANY

A.G. Kasikov<sup>1</sup>, K.M. Volchek<sup>2</sup>, I.A. Mikheeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia

## Abstract

It was shown that silver, unlike gold and platinoids, was dispersed between intermediate products during processing sulphide copper nickel ores. Investigations for obtaining silver concentrates were conducted and methods for silver extraction from metallurgic powder and leaching residues of copper cinders were developed. Method for selective silver leaching from anodic furnaces powders by sodium thiosulfate solutions was developed. Water leaching was proposed for roasting powder. During this process silver and lead are concentrated at the residue that is subjected to floatation yielding for concentrates containing from 2.5 to 10% precious metals.

## Keywords:

*silver, precious metals, concentrates, residue of leaching, flotation.*

Технология переработки сульфидных медно-никелевых руд в АО «Кольская ГМК» основана на том, что при извлечении никеля и меди благородные металлы концентрируются в основном в электролитных шламах, которые поступают на специальную переработку. Однако поведение серебра отличается от золота и большинства платиновых металлов, так как этот элемент при пирометаллургической переработке способен в значительной степени переходить в газовую фазу и концентрироваться в продуктах газоочистки или безвозвратно теряться. Концентрирование серебра происходит также в нерастворимом остатке при сернокислотном выщелачивании огарков медного концентрата. В настоящее время продукты газоочистки и остатки выщелачивания направляются в оборот на пирометаллургическую переработку, что приводит к дополнительным потерям серебра.

С целью снижения потерь серебра ранее была изучена возможность его извлечения из тонкой пыли никелевой анодной плавки с использованием высокотемпературной отгонки серебра под вакуумом [1], а также селективного выщелачивания с использованием растворов комплексообразователей [2]. Выполненные в ИХТРЭМС КНЦ РАН укрупненные лабораторные испытания показали возможность извлечения из анодной пыли с помощью растворов тиосульфата натрия от 60 до 95% серебра с последующим получением из раствора 5-7% концентратов серебра. Следует отметить, что в соответствии с разработанным способом [2], возможно многократное использование раствора тиосульфата натрия после осаждения из него серебра с помощью сульфида натрия при контролируемом ОВП.

Помимо анодной пыли серебром обогащены и пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя [3]. После внедрения в ОА «Кольская ГМК» технологии гидрохлорирования никелевого порошка трубчатых печей с получением 120 тыс. т/год никеля методом электроэкстракции [4] эти пыли останутся основным концентратом свинца, поэтому его необходимо выводить из оборота. Расчеты показали, что для обеспечения требуемого уровня содержания свинца в никелевом порошке трубчатых печей до 0.005 мас. % необходима организация его вывода из технологической схемы путем переработки пыли третьего поля электрофильтров рафинировочного цеха в количестве 2180 т/год (9.0 т/год свинца).

С учетом состава пыли печей КС, содержащей металлы в сульфатной и оксидной форме, была разработана схема, предусматривающая водное выщелачивание пыли с получением никелевого раствора, направляемого в цех электролиза никеля, и кека, обогащенного свинцом и серебром. Далее проводили выщелачивание свинца из кека с помощью раствора хлоридов натрия и кальция, что обеспечивало переход в раствор свинца и серебра в виде хлорокомплексов. Для осаждения нерастворимых сульфатов свинца хлоридный раствор разбавляли промывной серной кислотой. Из-за снижения концентрации ионов хлора одновременно в осадок выпадал и хлорид серебра. С целью разделения свинца и серебра полученный кек выщелачивали концентрированным раствором сульфита натрия, что обеспечивало извлечение из кека более 90% серебра. Из сульфитного раствора выщелачивания серебро осаждали сульфидом натрия. В результате было достигнуто почти полное осаждение серебра и получены концентраты, содержащие 83-86% этого благородного металла. Предварительные расчеты показали, что реализация данной технологии может позволить получить из пыли КС порядка 1 т серебра в год.

Еще более богатым по серебру промпродуктом являются остатки выщелачивания медных огарков, которые образуются на комбинате «Североникель» по новой технологии производства меди по схеме «обжиг – выщелачивание – электроэкстракция». Данная технология позволяет исключить пирометаллургические переделы производства медных анодов и повысить извлечение сернистого газа в серную кислоту до 90%. Однако в отличие от основной технологии при переработке по схеме «обжиг – выщелачивание» не получаются богатые по серебру шламы, а образуются остатки, содержащие порядка 100 г/т платиновых металлов и около 0.2% серебра (табл.1). Вследствие низкого содержания благородных металлов переработка остатка невозможна в существующем производстве концентратов драгметаллов, поэтому его в настоящее время направляют в оборот на пирометаллургическую переработку в плавильный цех комбината «Печенганикель», где потери серебра существенны.



**Таблица 1.** Содержание элементов в остатках выщелачивания огарка медного концентрата, мас. %

Pd	Pt	Rh	Au	Ag	Cu	Ni	Co	Fe	S
0.005-0.01	0.0005-0.001	0.00005-0.0002	0.0003-0.0005	0.15-0.25	8-15	22-25	0.9-1.1	35-40	0.5-2.5

С целью получения концентратов благородных металлов из нерастворимых остатков выщелачивания медных огарков, в лабораторном и промышленном масштабе опробованы методы гидро- и пирометаллургического рафинирования и ряд обогатительных способов.

Использование методов выщелачивания из остатка позволило перевести в раствор в зависимости от природы реагента от 54 до 90% серебра, тогда как платиновые металлы и золото оставались в нерастворимом остатке. Кроме того, для получения концентратов серебра требовалась еще переработка растворов.

Проведение в лабораторном масштабе двухстадийной пирометаллургической пиропереработки остатка выщелачивания позволило извлечь в ходе восстановительной плавки в никелевый сплав, в %: 99.7 Pt; 99.9 Pd; 96.1 Au и 86.1 Ag [4]. Однако для получения богатых концентратов серебра этот сплав должен быть направлен еще на дополнительную переработку или в основное производство на анодную плавку, где потери серебра весьма велики.

Эксперименты по концентрированию серебра проводили с использованием методов магнитной сепарации, флотации и гравитационного разделения на концентрационном столе и в центробежном классифицирующем аппарате «Cyclosyser». Установлено, что серебро лучше всего удастся сконцентрировать при флотации и циклонировании в аппарате «Cyclosyser». Использование этих способов позволило снизить содержание серебра в остатке с 0.15 до 0.07% при циклонировании и до 0.015% при флотации.

В дальнейшем метод флотации опробовали в лабораторном и промышленном масштабе для извлечения из остатка выщелачивания медного огарка серебра и других благородных металлов. Эксперименты показали, что наиболее эффективно процесс флотации протекает в кислой среде и, как видно из табл.2, после предварительной обработки остатка серной кислотой.

**Таблица 2.** Степень извлечения благородных металлов из остатков выщелачивания огарков медного концентрата при промышленных испытаниях

№	Условия флотации	Извлечение благородных металлов в пенный продукт, %				
		Ag	Au	Pd	Pt	Rh
1	Расход ксантогената 580 г/т, без предварительного выщелачивания кислотой	78.8	73.4	31.5	93.1	60.4
2	Расход ксантогената 843 г/т, с предварительной обработкой остатка кислотой	94.1	91.6	94.6	93.0	73.8

**Примечание.** Концентрация серной кислоты при флотации 40 г/л.

Выход пенного продукта в ходе испытаний составил от 4.1 до 11%. При этом были получены концентраты, содержащие от 3.2 до 10% благородных металлов, которые уже могут быть переработаны совместно со шламами или по отдельной технологии.

Однако, как видно из табл.2, проведение флотации в кислой среде сопровождается очень большим расходом ксантогената из-за его разложения с выделением токсичных газов, что требует поиска более устойчивых флотореагентов. Предварительные исследования показали, что в качестве заменителя ксантогената могут быть использованы гидразиды карбоновых кислот, имеющих высокую устойчивость к гидролизу в кислой среде [5]. Их применение позволило при сохранении высокой степени извлечения серебра в пенный продукт снизить расход флотореагента и исключить выделение токсичных газов.

#### Литература

1. Касиков А.Г., Громов П.Б. Высокотемпературная отгонка микропримесей из тонких пылей никелевой анодной плавки // Цветные металлы. 1995. № 9. С. 28-30.
2. Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б. Извлечение осмия и серебра из промпродуктов и отходов комбината «Североникель» // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 19-22.
3. Комплексная переработка тонких пылей никелевого производства комбината «Североникель» / А.Г. Касиков, О.А. Хомченко, В.И. Скороходов, А.А. Пономарев, Л.П. Лебедева, Р.С. Воронова // Цветные металлы. 1996. № 7. С. 16–20.
4. Разработка технологий получения концентратов благородных металлов из промпродуктов Кольской ГМК / В.В. Келлер, К.М. Волчек, С.Г. Беседовский, А.Г. Касиков, Ю.Н. Нерадовский // Цветные металлы. 2012. № 10. С. 56-60.
5. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли / А.В. Радушев, Л.Г. Чеканова, Т.Д. Батуева, В.Ю. Гусев, Т.Ю. Насретдинова. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 206 с.

## *Сведения об авторах*

### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### **Волчек Константин Михайлович,**

АО «Кольская ГМК», г.Мончегорск, Россия, Volchekkm@kolagmk.ru

### **Михеева Ирина Александровна,**

АО «Кольская ГМК», г.Мончегорск, Россия, Volchekkm@kolagmk.ru

### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### **Volchek Konstantin Mihailovich,**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia, Volchekkm@kolagmk.ru

### **Mikheeva Irina Aleksandrovna,**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia, Volchekkm@kolagmk.ru

УДК 546.73:542.61

## **НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТА И ЕГО СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРА ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II)**

**А.Г. Касиков, Л.В. Дьякова**

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

### **Аннотация**

Из растворов хлорида кобальта получен водный и безводный дихлорид кобальта(II). Безводная соль использована в новом способе для получения металлического кобальта и хлористого водорода. Разработаны два способа экстракционной конверсии хлорида кобальта в другие его растворимые соли. В качестве экстрагентов при проведении конверсии опробованы ди-2-этилгексилфосфорная, каприловая, бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислоты и триоктиламин. Представлены результаты укрупненных лабораторных испытаний получения сульфата кобальта марки «ч» из раствора его хлорида на каскаде экстракторов.

### **Ключевые слова:**

*кобальт, соли кобальта, хлорид кобальта, жидкостная экстракция, экстракционная конверсия.*

## **NEW METHODS FOR PRODUCTION OF COBALT AND ITS SALTS FROM A SOLUTION OF COBALT CHLORIDE(II)**

**A.G. Kasikov, L.V. Dyakova**

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

### **Abstract**

Aqueous and anhydrous cobalt dichloride(II) is produced from solutions of cobalt chloride. The anhydrous salt is used in a new way to produce metallic cobalt and hydrogen chloride. We developed two methods of extraction conversion of cobalt chloride in its other soluble salts. During conversion di-2-ethylhexylphosphoric, caprylic, bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphine acids and trioctylamine were tested as extractants. We present the consolidated results of laboratory tests of production of pure cobalt sulfate from a solution of its chloride in the cascade of extractors.

### **Keywords:**

*cobalt, cobalt salts, chloride cobalt, solvent extraction, extraction conversion.*

Кобальт и его соединения находят широкое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и медицине, причем его использование постоянно растет, а цены, несмотря на кризис, остаются высокими. Наиболее значительно возросло применение кобальта в электротехнических изделиях за счет его использования в аккумуляторных батареях для портативных устройств, а также в аккумуляторах для нового поколения гибридных автомобилей и всех электромобилей. Наноразмерные порошки кобальта обладают большой индукцией насыщения и являются перспективными материалами для создания магнитных жидкостей, композиционных материалов, а также используются в системах записи и хранения информации.

Особенностью кобальта является то, что значительная часть этого элемента используется в виде различных солей и соединений, стоимость которых достаточно высока, что связано не только с низким содержанием данного элемента в земной коре, но и со способами его получения. Чаще всего для получения солей используют металлический кобальт, который предварительно растворяют в азотной кислоте. Далее из азотнокислых растворов осаждают карбонат кобальта и затем его используют для получения других соединений кобальта.

Надежным источником для получения солей кобальта в настоящее время являются концентраты кобальтового производства Кольской ГМК, где из них по экстракционной гидрохлоридной технологии получают очищенный раствор хлорида кобальта. Из растворов хлорида кобальта в год производят 180 т электролитного кобальта, а в дальнейшем запланировано увеличение выпуска металла до 3000 т [1].

С учетом высокого спроса на кобальтовые соли и соединения актуальной задачей является получение из хлоридных растворов также и других солей этого элемента.

Ранее была разработана технология производства из растворов хлорида кобальта основного карбоната кобальта(II) [2]. Раствор хлорида кобальта использовали также при получении прекурсора для синтеза синего лессирующего пигмента [3].

Очевидно, что при получении чистых растворов хлорида кобальта они сами могут быть использованы как товарный продукт или для получения реактивных солей хлорида кобальта(II), которые находят применение в химической промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

С целью получения шестиводной соли  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проводили упарку кобальтовых реэкстрактов, полученных на комбинате «Североникель», до концентрации кобальта  $\sim 300$  г/л и затем после охлаждения до  $8-10^\circ\text{C}$  выпавшие кристаллы отделяли на нутч-филтре. Для получения безводного дихлорида кобальта упарку вели до начала появления в растворе кристаллов соли, затем раствор охлаждали при работающей мешалке до  $T = 60^\circ\text{C}$  и пульпу фильтровали. В результате получали  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для удаления оставшейся воды соль дополнительно сушили в вакуумном шкафу при  $200^\circ\text{C}$ .

Известно, что дихлорид кобальта может быть использован для получения металлического кобальта без использования электрохимических способов, так как при нагревании в токе водорода данная соль способна разлагаться с получением металла. В частности, данный способ использовали в работе [4] для получения особо чистого кобальта из дихлорида марки «осч». Однако предлагаемый способ является очень сложным, характеризуется низкой производительностью, невысоким выходом целевого продукта и не предусматривает утилизацию хлора. Для устранения этих недостатков в соответствии со способом [5] процесс проводили следующим образом. В печь помещали лодочку с дихлоридом кобальта и после нагревания до  $100^\circ\text{C}$  подавали сухой азот и далее нагревали до  $600-700^\circ\text{C}$ . Выдержку дихлорида кобальта в течение нескольких часов при такой температуре способствовала удалению из него летучих примесей в виде хлоридов Pb, Bi, Ag и Sb, которые при электроэкстракции кобальта разряжаются на катоде совместно с кобальтом. Далее в систему подавали сухой водород, поддерживая температуру процесса в интервале  $600-720^\circ\text{C}$ . Восстановление хлорида кобальта вели до окончания выделения хлористого водорода. Полученную губку металлического кобальта охлаждали до комнатной температуры в токе азота или аргона. Хлористый водород, выделяющийся при восстановлении хлорида кобальта по реакции:  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Co} + 2\text{HCl}$ , улавливали водой, охлажденной до температуры  $5-10^\circ\text{C}$ , что позволяло получать концентрированный раствор соляной кислоты. Получение соляной кислоты в данном способе является важным моментом, так как этот реагент вынуждены закупать и завозить для переработки в АО «Кольская ГМК» из-за пределов Мурманской области. Пропускание хлористого водорода непосредственно через пульпу кобальтового концентрата, очевидно, позволило бы получать сразу концентрированные хлоридные растворы и уменьшить выпарку. Помимо хлорида и карбоната кобальта в промышленности находят широкое применение и другие соли этого элемента. Например, сульфат кобальта применяется в электролитах кобальтирования, в качестве пигмента в стекольной и керамической промышленности, а также как микроудобрение для подкормки растений и для предпосевной обработки семян. Ацетат кобальта находит применение в производстве красок, лаков и катализаторов.

С целью использования для получения солей вместо металлического кобальта растворов его хлорида были проведены исследования экстракционной конверсии хлорида в другие растворимые соли кобальта. Метод экстракционной конверсии заключается в извлечении металла катионообменным экстрагентом с последующей реэкстракцией его соответствующей кислотой или путем анионообменной экстракции ионов хлора с заменой их в растворе, например, на сульфат-ионы.

В качестве экстрагентов использовали: ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), марки «техническая» отечественного производства (г. Волгоград), содержащую  $\geq 65\%$  основного вещества; ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (торговая марка Суапех-272) производства фирмы «Сутес» (Канада), содержащую 85-90% основного вещества; каприловую (н-октановую) кислоту и триоктиламин (ТОА) производства (Китай) с содержанием более 95% основного вещества. Для приготовления экстракционных смесей применяли разбавитель – Escaid 100. В качестве разбавителя и модификатора для ТОА использовали смесь алифатических спиртов  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{10}$ . Исходные водные растворы с необходимой концентрацией кобальта готовили из раствора хлорида кобальта, полученного при гидрохлоридной переработке кобальтового концентрата комбината «Североникель», состава, г/л<sup>1</sup>: Co – 112; Ni – 0.01; Fe, Mn, Cu <0.005. Опыты по экстракции и реэкстракции осуществляли в градуированных пробирках с притертыми пробками при температуре  $(20.0 \pm 0.5^\circ\text{C})$  в течение 5 мин, что было достаточно для установления равновесия. Требуемые соли получали после реэкстракции кобальта соответствующими кислотами:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Непрерывные противоточные испытания по получению растворов солей проводили на лабораторном каскаде экстракторов.

В результате лабораторных экспериментов методами катионообменной и анионообменной экстракции получены кобальтовые соли по содержанию никеля, соответствующие марке «чда». Содержание других примесей составило, г·л<sup>-1</sup>: Cl – 0.005, Na – 0.003, суммы Cu и Fe ≤ 0.0005 и находилось в пределах, допустимых соответствующими ГОСТами на данную продукцию.

Укрупненные лабораторные испытания разработанных способов [6, 7] проводили в непрерывном режиме на каскаде лабораторных экстракторов смешительно-отстойного типа. Принципиальная схема 9-ступенчатой экстракционной установки представлена на рис.

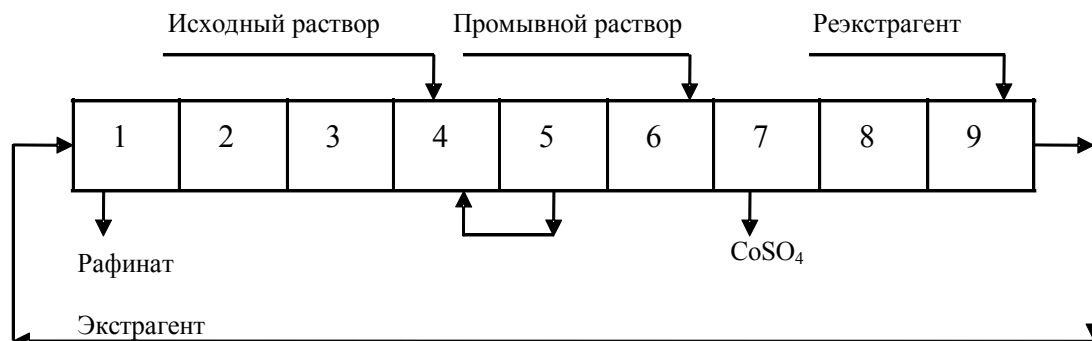


Схема экстракционной конверсии хлорида кобальта в сульфат на каскаде экстракторов:  
1-4 – камеры экстракции; 4, 5 – камеры промывки, 7-9 – камеры реэкстракции

Экстракция по катионообменному механизму осуществлялась на 4 ступенях каскада из хлоридного раствора состава, г·л<sup>-1</sup>: Co – 55.0, Na – 1.0, Ni – 0.020, Cl – 60.8 30%-м Суапех-272 в натриевой форме. Для промывки экстракта и реэкстракции использовали растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исходный раствор подавали в четвертую камеру каскада, в первую камеру – оборотный экстрагент, в шестую камеру – промывной раствор, а в девятую камеру – реэкстрагент. Соотношение органической и водной фаз (О:В) составляло: на стадии экстракции –3:1, на стадии промывки –8:1, на стадии реэкстракции –1:5.

Рафинат из 1-й камеры собирали в приемную емкость для утилизации. Промывной раствор из 5-й камеры подсоединяли к исходному раствору в 4-ю камеру, поэтому потери кобальта с промывными водами отсутствовали. Слив кобальтового реэкстракта, используемого в дальнейшем для выделения сульфата кобальта, осуществляли из 7-й камеры. Экстрагент,двигающийся противотоком к исходному раствору, после экстракции, промывки, реэкстракции и дополнительной обработки щелочью возвращали в цикл.

В указанных режимах получен рафинат с остаточным содержанием кобальта <0.002 г·л<sup>-1</sup>, т.е. достигнуто практически 100%-е извлечение кобальта из хлоридного раствора и наработан кобальтовый реэкстракт состава, г·л<sup>-1</sup>: Co – 57-59, Na – 0.003, Ni – 0.002, Cl – 0.005, из которого после упаривания и сушки в течение 4÷6 ч получен сульфат кобальта. Состав сульфата кобальта подтвержден методом рентгенографического анализа. Сульфат не был загрязнен катионами используемой соли экстрагента (в нашем случае – Na) и содержал лишь незначительные количества анионов исходной соли кобальта, которые находятся в пределах, допустимых ГОСТом 4462-78 на данную продукцию. По содержанию регламентированных примесей сульфат кобальта можно отнести к марке "ч". Аналогичным способом могут быть получены и другие соли кобальта, а также никеля.

Конверсию кобальта по анионообменному механизму проводили на каскаде экстракторов, состоящем из 5 ступеней экстракции, 2 ступеней промывки и 2 ступеней реэкстракции из раствора, содержащего, г·л<sup>-1</sup>: кобальта – 55.4, ионов хлора – 65.4, цинка – 0.01, меди – 0.01 и железа – 0.01. Экстрагент – 35%-й раствор триаоксиламина в сульфатной форме в октиловом спирте, реэкстрагент – раствор NaOH (концентрация 1 моль·л<sup>-1</sup>).

Изменение содержания ионов хлора по ступеням экстракционного каскада, г·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.82, 2 – 0.71, 3 – 0.29, 4 – 0.15, 5 – 0.01 говорит о том, что на первой ступени происходит извлечение более 98% ионов хлора. Полученный рафинат – раствор сульфата кобальта, содержащий менее 0.01 г·л<sup>-1</sup> ионов хлора и менее 0.001 г·л<sup>-1</sup> суммы примесей цинка, меди и железа, пригоден для получения сухой соли сульфата кобальта известными способами.

Таким образом, растворы хлорида кобальта, которые в больших объемах производятся на АО «Кольская ГМК, могут быть без предварительного электроосаждения кобальта использованы для получения его дихлорида и карбоната, а также других водорастворимых солей кобальта при использовании метода экстракционной конверсии.

## Литература

1. Освоение экстракционных технологий в ОАО «Кольская ГМК» при производстве кобальта и меди / А.В. Захаров, И.Э. Мальц, О.А. Хомченко, А.Г. Касиков // Цветные металлы. 2013. № 10. С. 51-55.
2. Пат. 2240287 Рос. Федерация, МПК7 С 01 G 51/06. Способ получения карбоната двухвалентного кобальта / Касиков А.Г., Анхимов А.А., Демидов К.А., Кшуманева Е.С., Романова Л.М., Спиридонов В.Р., Субач Г.И., Хомченко О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2003107372/15; заявл. 17.03.2003; опубл. 20.11.2004, Бюл. № 32.
3. Пат. 2139307 Рос. Федерация, МПК6 С09С 1/00. 98113450/1. Способ получения кобальтсодержащих пигментов / Герасимова Л.Г.,Склокин Л.И, Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН; заявл. 06.07.1998; опубл. 10.10.1999, Бюл. № 28.

4. Получение высокочистого кобальта электронно-лучевой зонной плавкой / Е.Д. Штинов, Н.С. Сидоров, В.Г. Глебовский, Б.А. Гнесин // *Металлы*. 2005. № 4. С. 13-17.
5. Пат. 2534323 Рос. Федерация, МПК С22В 23/02, 5/12 (2006.01). Способ получения металлического кобальта / Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013137295/02; заявл. 08.08.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33.
6. Пат. 2430171 Рос. Федерация, МПК С22В 23/00, 3/38 (2006.01). Способ конверсии соли цветного металла / Касиков А.Г., Дьякова Л.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2010125362/02; заявл. 21.06.2010; опубл. 27.09.2011, Бюл. № 27.
7. Пат. 2489502 Рос. Федерация, МПК С22В 3/28, 3/40 (2006.01). Способ конверсии хлорида металла в его сульфат / Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012122236/02; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22.

#### **Сведения об авторах**

##### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Дьякова Людмила Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия

##### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Dyakova Lyudmila Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

УДК 541.143

## **ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ АI-B В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

**А.А. Катаев<sup>1</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, О.Ю. Ткачева<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

В лабораторной ячейке проведено исследование влияния состава борсодержащих расплавов солей, способа добавки расплавов солей в алюминий, а также параметров алюмотермического восстановления (температура, перемешивание, соотношение борсодержащего компонента в исходной смеси к алюминию) на содержание и распределение бора в получаемых сплавах алюминий – бор.

#### **Ключевые слова:**

*сплав алюминий – бор, алюмотермия, тетрафторборат калия, расплавленные соли.*

## **PRODUCTION OF THE AL-B ALLOYS IN MOLTEN SALTS**

**A.A. Kataev<sup>1</sup>, A.V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, O.Yu. Tkacheva<sup>1</sup>, Yu.P. Zaikov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

#### **Abstract**

The effect of the composition of boron-containing molten salts, the method of molten salts adding in aluminum, as well as parameters of alumothermal reduction (temperature, mixing ratio of the boron-containing component in the feed mixture to aluminum) on the content and distribution of boron in the Al-B alloys, were studied in lab scale cell.

#### **Keywords:**

*Al-B alloy, alumothermy, potassium tetrafluoroborate, molten salts.*

## Введение

Производство лигатур Al-B осуществляет несколько предприятий в мире (ALEASTUR, Испания; AMG Aluminum, США – Канада и др.), и сведения о технологии ограничены. В России лигатуры Al-B не производят. При этом потребительский спрос на данные сплавы обеспечивается не в полной мере, поскольку используемые производителями технологии не подразумевают получение сплавов с равномерным распределением модифицирующего элемента. Основными способами задания бора в алюминий являются процессы металлотермического восстановления фторидных соединений ( $KBF_4$ ) [1-7].

Недостатками известных способов задания бора в алюминий являются высокие энергозатраты; повышенная коррозионная активность сред по отношению к конструкционным материалам при высокой температуре и загрязнение сплава продуктами коррозии; высокая стоимость производства сплавов.

Использование расплавленных солей является перспективным направлением для разработки технологии задания бора в алюминий. Снижение энергопотребления и уменьшение материальных затрат может быть достигнуто за счет выбора состава электролита (расплавленной соли) с улучшенными эксплуатационными свойствами (высокой электропроводностью, небольшой плотностью, низкой температурой плавления и т.д.), что позволит снизить температуру процесса, уменьшить перенапряжение электродных реакций, повысить извлечение бора, а также организовать одностадийный непрерывный процесс. Применение расплавленных солей в качестве реакционной среды является эффективным инструментом для изменения кинетики процесса введения бора в алюминий, что позволяет увеличить степень использования и эффективность процесса.

В данной работе приведены данные экспериментальных исследований основных закономерностей процесса восстановления бора из его соединений для определения технологических режимов процесса получения сплава Al-B.

## Эксперимент

Эксперимент проводили в лабораторной ячейке (рис.1).

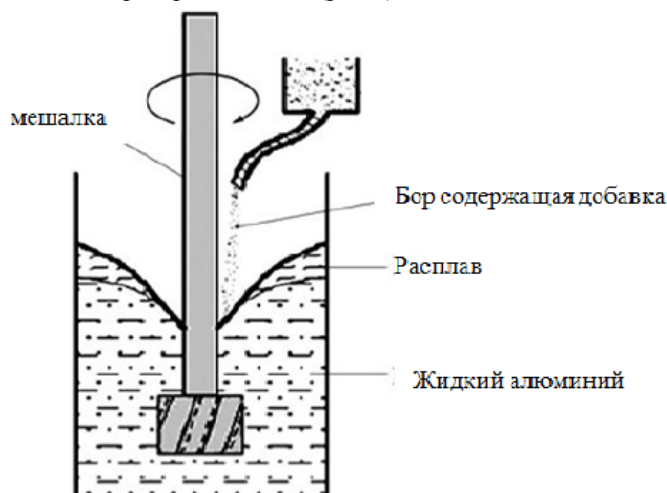


Рис.1. Лабораторная ячейка

Реакционную смесь помещали в корундовый либо стеклоглеродный контейнер, доводили до плавления и выдерживали при температуре синтеза в течение 15-200 мин. Алюминий перемешивали графитовой мешалкой со скоростью 200-700 об/мин. После эксперимента полученный сплав сливали в стальную изложницу.

Составы используемых расплавов, количество и тип боросодержащей добавки и рабочая температура процесса представлены в табл.

Реакционную смесь загружали в экспериментальную ячейку четырьмя различными способами:

- 1) расплав соли с боросодержащим компонентом и алюминий плавил совместно, после плавления начинали перемешивать алюминий;
- 2) расплав соли и алюминий доводили до плавления, затем начинали перемешивать алюминий и порционно подгружать боросодержащий компонент;
- 3) алюминий в виде гранул и боросодержащий компонент ( $KBF_4$ ,  $B_2O_3$ ) засыпали в тигель и нагревали до температуры 700-750°C. Реакционную смесь сверху засыпали графитовой крошкой для предотвращения окисления алюминия;
- 4) спрессованную шихту из алюминиевой стружки и порошка солевого флюса с боросодержащим компонентом ( $KBF_4$ ,  $B_2O_3$ ) плавил под тонким слоем флюса этого же состава.

## Параметры синтеза сплавов Al-B

№ варианта	Состав флюса, мас. %	Борсодержащая добавка, мас. %	$T_{\text{раб}}$ , °C
1	40NaF-60AlF <sub>3</sub>	30-50KBF <sub>4</sub>	800-950
2	40KF-60AlF <sub>3</sub>	25-30KBF <sub>4</sub>	750-850
3	KCl-KF	30-50KBF <sub>4</sub>	780-830
4	KBF <sub>4</sub>	KBF <sub>4</sub>	600-700
5	45KCl-45NaCl-5NaF-5KAlF <sub>4</sub>	30-50KBF <sub>4</sub>	900-950
6	40KCl-40NaCl-20KF	25KBF <sub>4</sub>	900-950
7	40KF-60AlF <sub>3</sub>	5-10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750-800

После охлаждения из королька сплава выпиливали шлиф для определения содержания и распределения бора в полученном алюминии методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного микрорентгенофазового (EDX) анализа. Для этого использовали рентгенофазовый и микрорентгено-структурный анализатор DMAX-2500 (Rigaku, Japan) и сканирующий электронный микроскоп JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Химический анализ составов солевых флюсов и получаемых сплавов осуществляли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo «ThermoScientific».

### Результаты и обсуждение

Согласно результатам химического анализа полученных сплавов Al-B, максимальная степень извлечения бора достигается при следующих вариантах алюмотермического восстановления:

- плавление спрессованной смеси стружки алюминия с порошком солевого флюса (NaF-AlF<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>, KF-AlF<sub>3</sub>-KBF<sub>4</sub>) и выдержка ее при температуре 800-850°C в течение 30 мин;
- плавление алюминия с соевым флюсом (KCl-NaCl-KBF<sub>4</sub>) и выдержка полученной смеси при температуре 900-950°C в течение 60 мин;
- плавление алюминия под соевым флюсом KF-AlF<sub>3</sub> и последующее порционное введение KBF<sub>4</sub> в реакционную зону при температуре 800-850°C;
- взаимодействие расплавленного алюминия с B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под слоем солевого флюса KF-AlF<sub>3</sub> при температуре 750°C в течение 180 мин.

При взаимодействии алюминия с KBF<sub>4</sub> под защитным слоем графитовой крошки без перемешивания на поверхности алюминия образуются соединения с содержанием бора до 40 мас. %, при этом в соединении присутствует до 20 мас. % углерода. Бор в данной ситуации может вступать в реакцию с алюминием и углеродом с образованием боридов алюминия AlB<sub>2</sub> и карбида бора B<sub>4</sub>C.

Этот способ может представлять интерес для получения композиционных материалов на основе алюминия с добавками AlB<sub>2</sub> и B<sub>4</sub>C и получения сплавов Al-B, однако в последнем случае возникает необходимость удаления углерода.

Влияние способа смешения реагентов, заданного соотношения борсодержащего компонента KBF<sub>4</sub> во флюсе к массе алюминия (в пересчете B к Al), температуры и длительности синтеза на содержание бора в полученном алюминии (φB) по данным химического анализа можно проследить из рис.2-4. Из представленных зависимостей видно, что наибольшее содержание бора достигается в сплавах Al-B, полученных в результате порционного введения KBF<sub>4</sub> в солевой флюс (способ 2), либо в результате плавления и выдержки спрессованной смеси алюминиевой стружки и солевого флюса (способ 4). При этом в данных способах при повышении заданного соотношения бора к алюминию содержание бора в конечном продукте имеет тенденцию к увеличению (рис.2).

На рисунке 3 представлена зависимость содержания бора в сплаве Al-B от времени выдержки алюминия с соевым флюсом при разных способах смешения реагентов. Видно, что при температурах от 700 до 850°C максимальное насыщение алюминия по бору достигается за 30-40 мин после начала введения KBF<sub>4</sub> (способ 2), либо после плавления реагентов (способы 1, 3, 4). Алюмотермическая реакция при этом может продолжаться, а избыток бора в алюминии переходит в AlB<sub>2</sub>.

По нашим наблюдениям, скорость перемешивания реакционной смеси в лабораторном реакторе должна быть в пределах 200-600 об/мин. Снижение скорости перемешивания ниже 100 об/мин приводит к неравномерному распределению бора в сплавах, а увеличение свыше 700 об/мин – к снижению содержания бора в сплавах вследствие окисления бора и разбрызгивания расплава. В целом роль перемешивания в пределах 200-600 об/мин незначительна.

Одним из наиболее эффективных параметров, влияющих на содержание бора в алюминии, является температура, как видно из рис.4., увеличение температуры с 700 до 950°C привело к увеличению концентрации бора в сплаве в три раза.

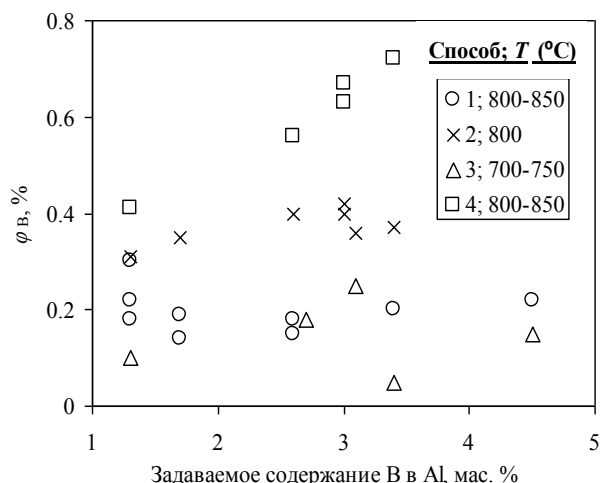


Рис.2. Зависимость содержания бора в сплаве Al-B от задаваемого соотношения В/Al и способа смешения реагентов

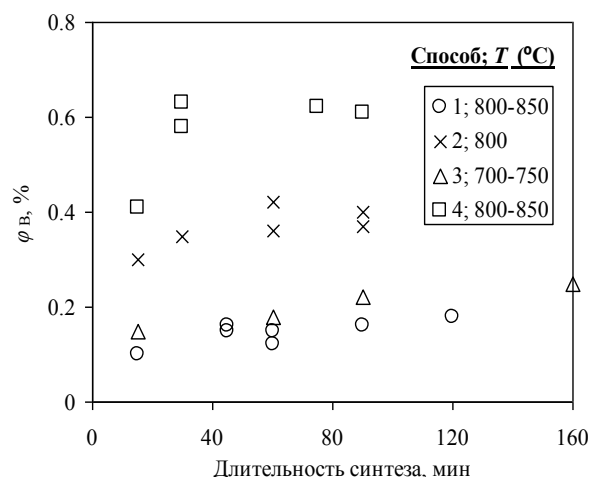


Рис.3. Зависимость содержания бора в сплаве Al-B от времени синтеза и способа смешения реагентов

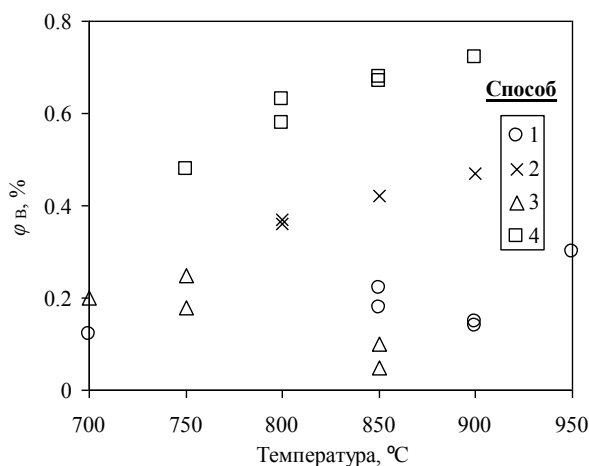


Рис.4. Зависимость содержания бора в сплаве Al-B от способа смешения реагентов и температуры синтеза в течение 60-90 мин

## Заключение

В лабораторном реакторе было исследовано влияние способа смешения алюминия и борсодержащего солевого флюса, состава солевого флюса, а также параметров алюмотермического восстановления (температура, перемешивание, соотношение борсодержащего компонента в исходной смеси к алюминию) на содержание и распределение бора в получаемых сплавах Al-B.

На основании литературного обзора и экспериментов по введению бора в алюминий, для укрупненных лабораторных исследований по получению сплавов Al-B с содержанием бора 3-4 мас. % были рекомендованы следующие способы задания бора в алюминий и составы расплавов:

- плавление спрессованной смеси стружки алюминия с порошком солевого флюса (NaF-AlF<sub>3</sub>, KF-AlF<sub>3</sub> или их смесь с добавкой KBF<sub>4</sub>) и выдержка ее при 750-850°C;
- плавление алюминия под солевым флюсом (NaF-AlF<sub>3</sub>, KF-AlF<sub>3</sub> или их смесь) и последующее порционное введение KBF<sub>4</sub> в реакционную зону при 750-850°C;
- взаимодействие расплавленного алюминия с В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> под слоем солевого флюса (NaF-AlF<sub>3</sub>, KF-AlF<sub>3</sub> или их смесь) при 750-850°C с последующей регенерацией флюса от оксида алюминия.

Возможно использование расплавов NaF-AlF<sub>3</sub>, KF-AlF<sub>3</sub> или KF-NaF-AlF<sub>3</sub> при более высоких температурах (900-950°C), однако борсодержащий компонент KBF<sub>4</sub> при этом термически неустойчив [8]. Поэтому при высоких температурах наиболее перспективен флюс NaCl-KCl.

С точки зрения быстроты и полноты протекания алюмотермической реакции наилучшим способом смешения реагентов является плавление и последующая выдержка спрессованной смеси алюминиевой стружки с порошком KBF<sub>4</sub>, однако с технологической точки зрения способ потребует дополнительных операций по измельчению и защите от окисления алюминия, а также перемешивание и прессование реакционной смеси.



Исходя из приведенных результатов, для получения сплавов Al-B с содержанием бора 3-4 мас. % рекомендуются следующие параметры синтеза:

- температура в предложенных фторидных флюсах не выше 850°C;
- при разовой загрузке процентное соотношение борсодержащего компонента (в пересчете на бор) к алюминию выше 4 мас. %;
- механическое или индукционное перемешивание реакционной смеси;
- максимально возможная скорость кристаллизации.

### **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №14.607.21.0042 от 21.08.2014; IN RFMEFI60714X0042). Авторы благодарят сотрудников лаборатории ФХМА ИВТЭ УрО РАН Молчанову Н.Г., Малкова В.Б. за выполнение анализов.

### **Литература**

1. Напалков, В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002. 376 с.
2. Абрамов А.А., Шпаков В.И., Крюковский В.А. Совершенствование технологии производства лигатуры алюминий – бор в электролизере // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1979. № 14. С. 22-24.
3. Hall A., Economy J. Preparing high- and low-aspect ratio AlB<sub>2</sub> flakes from borax or boron oxide // JOM. 2000. Vol. 52(2). P. 42-44.
4. Savas O., Kayikci R. A Taguchi optimisation for production of Al-B master alloys using boron oxide // J. Alloys and Compounds. 2013. Vol. 580. P. 232-238.
5. Birol Y. Al-Ti-B grain refiners via powder metallurgy processing of Al/K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>/KBF<sub>4</sub> powder blends // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 480. P. 311-314.
6. Birol Y. Production of Al-B alloy by heating Al/KBF<sub>4</sub> powder blends // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 481. P. 195-198.
7. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al-B master alloy / Z. Chen, T. Wang, L. Gao, H. Fu, T. Li // Materials Science and Engineering. 2012. A. 553. P. 32-36.
8. The behavior of KBF<sub>4</sub> in potassium-cryolite-based melts / A. Kataev, O. Tkacheva, A. Redkin, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162(4). P. H283-H286.

### **Сведения об авторах**

#### **Катаев Александр Александрович,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, aleksandr\_kataev@mail.ru

#### **Суздальцев Андрей Викторович,**

к.х.н, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, suzdaltsev\_av@mail.ru

#### **Ткачева Ольга Юрьевна,**

д.х.н, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, o.tkacheva@ihte.uran.ru

#### **Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

#### **Kataev Alexander Alexandrovich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, aleksandr\_kataev@mail.ru

#### **Suzdaltsev Andrey Victorovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, suzdaltsev\_av@mail.ru

#### **Tkacheva Olga Yurievna,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, o.tkacheva@ihte.uran.ru

#### **Zaikov Yurii Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS; Ural Federal University; Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИСТИВНОГО СПЛАВА Si-20%Ti-5%Ce ДЛЯ РАСПЫЛЯЕМЫХ МИШЕНЕЙ

*И.Г. Колесникова, В.Г. Коротков*

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

### Аннотация

Исследовано влияние скорости охлаждения сплава на микроструктуру, микромеханические характеристики и остаточные термические напряжения в мишенях из сплава Si-20%Ti-5%Ce. Показано, что требуемое качество мишеней из этого сплава можно получать при скорости его охлаждения в интервале 20-700°C/сек. При этом сплав обладает однородной структурой, высокими прочностными характеристиками, уровень остаточных напряжений в мишени минимален, а их распределение наиболее равномерно.

### Ключевые слова:

*резистивный сплав, остаточные напряжения, микроструктура, микромеханические характеристики.*

## COOLING RATE AND PERFORMANCE OF Si-20%Ti-5%Ce RESISTIVE ALLOY FOR SPUTTERING TARGETS

*I.G. Kolesnikova, V.G. Korotkov*

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

### Abstract

The effect of cooling rate on the microstructure, micromechanical characteristics and residual thermal stresses in Si-20%Ti-5%Ce alloy of sputtering targets has been investigated. It has been shown that the desired quality of targets can be achieved by cooling the alloy at a rate of about 20-700C/sec. The alloy has a homogeneous structure, high strength, and a minimal level of residual stresses most homogeneously distributed in the target.

### Keywords:

*resistive alloy, residual stresses, microstructure, micromechanical characteristics.*

В настоящее время для получения резистивных слоев тонкопленочных изделий электронной техники общего назначения часто используют мишени из сплава Si-20%Ti-5%Ce (PC2005). Такие мишени вызывают большую трудность в изготовлении, так как они содержат такие хрупкие компоненты, как кремний и силициды титана и церия. Оценка качества материала мишеней осуществляется по следующим критериям: чистота материала мишени (не ниже 99.8%); однородная структура сплава; пористость (менее 20%); максимальный размер пор не выше 100 мкм; отсутствие трещин и посторонних включений. Мишени указанного состава, полученные методами порошковой металлургии, часто не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. Мы полагаем, что разработанный нами ранее способ изготовления мишеней методом литья [1] может быть пригоден для изготовления мишеней из сплава Si-20%Ti-5%Ce. Данных по изготовлению литых мишеней из сплава Si-20%Ti-5%Ce в литературных источниках нами не найдено.

Целью данной работы являлось исследование влияния скорости охлаждения на микроструктуру, микромеханические характеристики и остаточные термические напряжения в мишенях из сплава Si-20%Ti-5%Ce, получаемых методом литья.

Плавку проводили в индукционной печи марки ИСТ-0.06. Мишени изготавливали и механически обрабатывали по разработанной нами методике [1]. Для осуществления процесса литья сплава была использована литейная форма, состоящая из двух графитовых пластин с боковыми вкладышами, расположенная вертикально. Расплав заливался в форму сначала через узкие боковые каналы по направлению сверху вниз, затем происходило равномерное заполнение формы расплавом снизу вверх. Использование такого способа заливки позволило предотвратить захват воздуха расплавом при его заливке в форму и значительно снизить газовую пористость.

Анализ диаграмм состояния системы Si-Ti-Ce [2, 3], рентгенофазовый анализ (рис.1), металлографические исследования и термодинамические расчеты показали, что сплав содержит кремний и силициды TiSi<sub>2</sub> и CeSi<sub>2</sub>.

При охлаждении расплава со скоростью около 6<sup>0</sup>С/сек, микроструктура отливки (рис.2б, г) включает столбчатые первичные кристаллы кремния (КК), поперечный размер которых составляет от 60 до 80 мкм и эвтектику, присутствующую, главным образом, в виде отдельных включений. Сплав, полученный при скорости охлаждения около 55<sup>0</sup>С/сек (рис.2а, в), содержит КК, средний размер которых составляет около 30 мкм, и эвтектику, более равномерно, чем в предыдущем случае распределенную вокруг них.

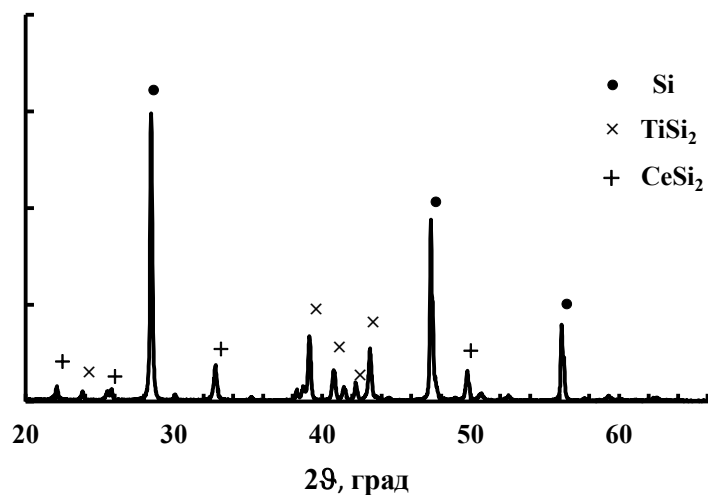


Рис.1. Дифрактограмма сплава Si-20%Ti-5%Ce

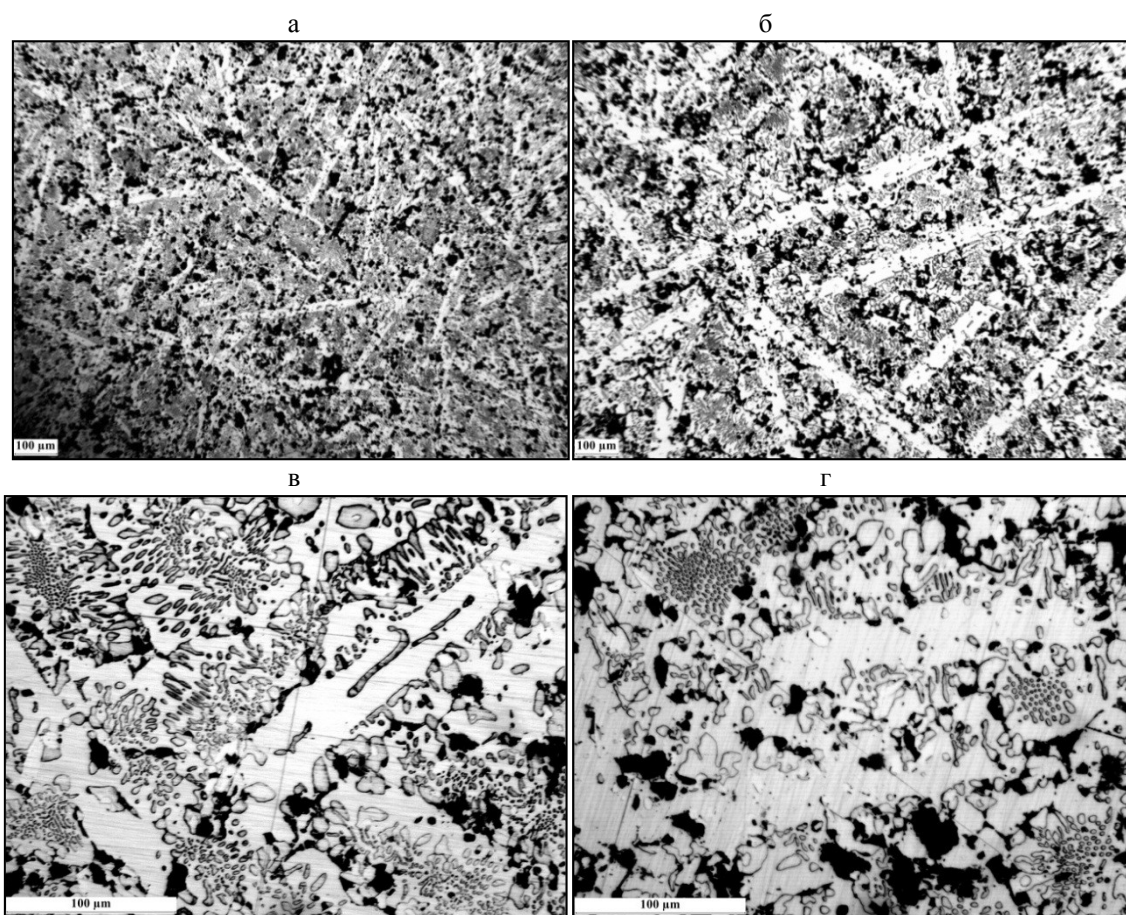


Рис.2. Микроструктуры образцов сплава Si-20%Ti-5%Ce после охлаждения со скоростями 55°С/сек (а, в) и 6°С/сек (б, г)

При увеличении скорости охлаждения расплава от 1 до 100°С/сек средний размер КК уменьшается примерно в 4 раза, а пористость – в 5 раз (рис.3). При скоростях охлаждения ниже 5°С/сек пористость и средний размер пор превышают предельно допустимые значения – 20% и 100 мкм соответственно.

Изучение зависимости статистических параметров, которые характеризуют однородность микроструктуры, от среднего размера КК показало, что измельчение КК приводит к уменьшению среднеквадратичного отклонения коэффициента вариации размеров КК. Наиболее однородной структурой обладает сплав, скорость охлаждения которого находилась в интервале (10-70)°С/сек, при этом средний размер КК составляет (30-50) мкм, коэффициент вариации среднего размера КК –  $20 \pm 5\%$ , а среднеквадратичное отклонение –  $8 \pm 3\%$ .

Анализ микромеханических характеристик сплава показал, что при увеличении скорости охлаждения происходит рост микротвердости, микропрочности и снижение микрохрупкости (рис.4). Наиболее заметный рост микрохрупкости происходит при скоростях ниже 20°С/сек. Такие условия охлаждения являются опасными с точки зрения вероятности возникновения трещин, сколов и раковин в мишенях при их последующей механической обработке.

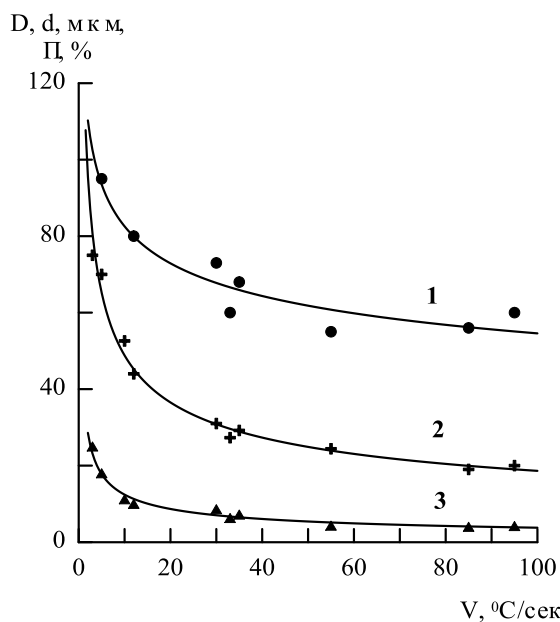


Рис.3. Размер пор  $d$  (1), средний размер кристаллов кремния  $D$  (2) и пористость  $\Pi$  (3) в зависимости от скорости охлаждения сплава

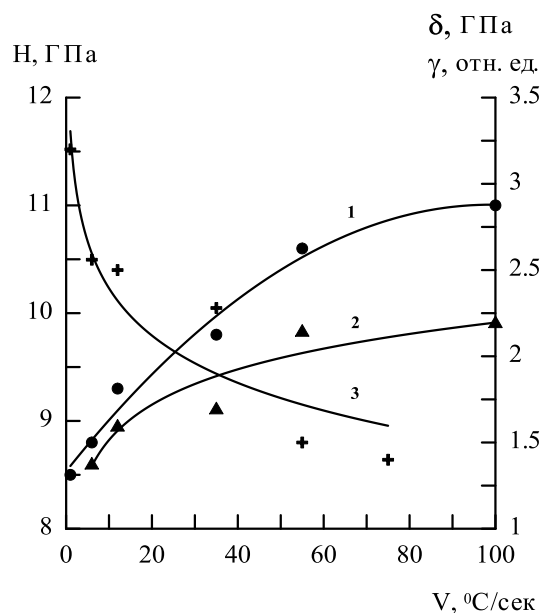


Рис.4. Влияние скорости охлаждения сплава на микротвердость  $H$  (1), хрупкую микропрочность  $\delta$  (2) и микрохрупкость  $\gamma$  (3) кристаллов кремния

Нами были измерены остаточные напряжения первого рода (макронапряжения) и структурные напряжения (микронапряжения) в поверхностном слое мишени. Размеры мишени составляли 240×240×10 мм. При скоростях охлаждения меньше 20°С/сек макронапряжения имеют отрицательные значения, достигающие 100 МПа, т.е. являются сжимающими (рис.5а). Увеличение скорости охлаждения выше 80°С/сек приводит к возникновению растягивающих напряжений (наиболее опасных с точки зрения вероятности возникновения трещин), достигающих величины 60 МПа. Минимальный уровень макронапряжений соответствует скоростям охлаждения в интервале 20-80 МПа. Уровень микронапряжений примерно на порядок выше, чем у макронапряжений (рис.5б). Наименьшие значения микронапряжений соответствуют скоростям охлаждения сплава в интервале (10-70)°С/сек и составляют 300-500 МПа.

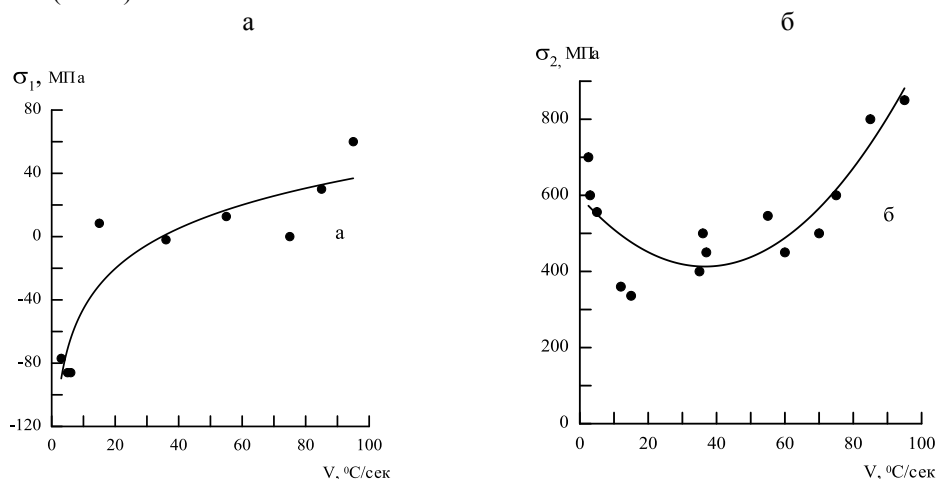


Рис.5. Макро- (а) и микронапряжения (б) в поверхностном слое мишени в зависимости от скорости охлаждения сплава

Из всего вышеизложенного следует, что при выплавке мишеней из сплава РС2005 скорость охлаждения должна находиться в интервале 20-70°С/сек. С учетом результатов проведенных исследований нами были выплавлены мишени со скоростью охлаждения в интервале (30-60)°С/сек. Сплав имел однородную

мелкозернистую структуру, средняя пористость его составляла около 10%, максимальный размер пор не превышал 50 мкм. В мишенях отсутствовали трещины и посторонние включения, т.е. их качество соответствовало предъявляемым требованиям.

#### **Литература**

1. Пат. № 2184164 Рос. Федерация, МПК<sup>7</sup> C22 C1/04, C23 C14/34. Способ изготовления изделий из сплава на основе кремния / Кузьмич Ю.В., Фрейдин Б.М., Серба В.И. и др.; Институт химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН; ООО «РАМЕТ-М». № 2000117922/02; заявл. 10.07.2000; опубл. 27.06.2002, Бюл. № 18.
2. Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. М.: Metallurgia, 1979. 271 с.
3. Самсонов, Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. М: Metallurgia, 1976. 558 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Колесникова Ирина Григорьевна,**

к.т.х. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kolesig@chemy.kolasc.net.ru

##### **Коротков Владимир Геннадьевич,**

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

##### **Kolesnikova Irina Grigorievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kolesig@chemy.kolasc.net.ru

##### **Korotkov Vladimir Gennadievich,**

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

УДК 621.762.244'78-977:546.643'723-31

## **ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ИТТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА**

**И.Г. Колесникова, Я.А. Игнатович**

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

#### **Аннотация**

Нанопорошки  $Y_3Fe_5O_{12}$  получены соосаждением и последующей термообработкой гидроксидов иттрия и железа. Исследовано влияние температуры и времени термообработки на средний размер, морфологию и магнитные характеристики получаемых наночастиц. Показано, что при температурах 1000°C и выше и времени термообработки не менее 4 ч структура порошков полностью окристаллизована. Установлено, что увеличение температуры термообработки приводит к росту намагниченности насыщения  $\sigma_s$ , а максимальное значение  $\sigma_s$  составляет 26.5 Ам<sup>2</sup>/кг.

#### **Ключевые слова:**

*железо-иттриевый гранат, соосаждение, нанопорошки, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила.*

## **PERFORMANCE OF YTTRIUM FERRITE NANO-POWDERS WITH GARNET STRUCTURE**

**I.G. Kolesnikova, Ya.A. Ignatovich**

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

#### **Abstract**

Nano-size  $Y_3Fe_5O_{12}$  powders have been obtained by using co-precipitation and heat treatment of yttrium and iron hydroxides. The effect of temperature and time of heat treatment on the mean size, morphology and magnetic characteristics of resulting nano-particles has been investigated. The powder structure was found to completely crystallize at temperatures of 1000°C and upwards and time of not less than 4 hours. It has been established that temperature increase results in increasing of saturation intensity of  $\sigma_s$ , the maximum  $\sigma_s$  value being 26.5 Ам<sup>2</sup>/kg.

#### **Keywords:**

*iron-yttrium garnet, co-precipitation, nano-size powders, saturation intensity, coercive force.*

Железо-иттриевый гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ЖИГ) широко применяется в микроволновых и магнитооптических устройствах [1, 2]. Проблема получения феррогранатов иттрия с необходимыми и хорошо воспроизводимыми свойствами связана с тем, что многие магнитные характеристики ферритов (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, магнитная проницаемость) зависят от структуры материала (однородности химического и фазового состава, а также морфологического строения синтезированных продуктов). Существующая на сегодняшний день керамическая технология изготовления ферритов ограничивает уровень параметров ферритовых приборов, работающих в СВЧ-диапазоне. Для разработки приборов с улучшенными параметрами необходимы СВЧ-ферриты с новым комплексом свойств, которые возможно получить из исходного сырья – ферритовых нанопорошков, синтезированных на основе современных нанотехнологий.

Нам представляется перспективным метод соосаждения аморфных гидроксидов металлов из растворов их солей с последующей термообработкой, который позволяет обеспечить высокую однородность химического и фазового состава, а также однородность морфологического строения синтезированных продуктов. Область получения нанопорошков феррогранатов является мало изученной.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения феррита иттрия со структурой граната методом соосаждения и последующей термообработки гидроксидов железа и иттрия.

В качестве исходных материалов для изготовления нанопорошков ЖИГ использовали шестиводный нитрат иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (х ч), девятиводный нитрат железа  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (х ч) и 25%-й раствор  $NH_4OH$  (чда).

Для получения нанопорошков ЖИГ растворы нитратов иттрия и железа (0.5 М концентрации) смешивали, затем к полученному раствору медленно при перемешивании со скоростью 300 об/мин прибавляли 10%-й водный раствор аммиака в количестве, которое требуется для полного осаждения железа и иттрия. Полученный осадок промывали, фильтровали и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенный осадок подвергали термообработке в муфельной печи при температурах в интервале от 750 до 1200°C с шагом 50°C в течение 1-4 ч.

Анализ дисперсности порошка ЖИГ осуществляли (с точностью  $\pm 10\%$ ) с использованием рентгеноструктурного метода (по размеру области когерентного рассеяния – ОКР) [3-5] при использовании дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $CuK_{\alpha}$  – излучение) по удельной поверхности и с применением электронно-микроскопического метода. Удельную поверхность порошков определяли по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (метод БЭТ) на установке Flowsorb II 2300 (относительная погрешность измерений не превышала 7%). Электронно-микроскопические исследования проводили методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 с энергодисперсионной приставкой ROENTEC. Магнитные характеристики порошков определяли магнитометрическим методом с использованием вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Относительная погрешность при определении коэрцитивной силы и намагниченности насыщения составляла  $\pm 2\%$  и  $\pm 5\%$  соответственно.

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что формирование кристаллической фазы ЖИГ начинается при температуре термообработки 750°C в течение одного часа (рис.1). С ростом температуры и увеличением времени термообработки происходит совершенствование структуры граната, а при температуре 1000°C и времени термообработки 4 ч структура полностью окристаллизована.

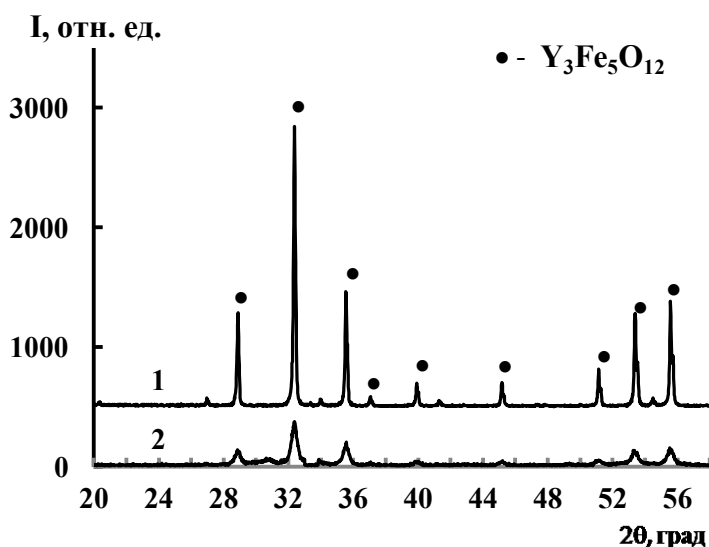


Рис.1. Дифрактограммы продуктов термообработки: 1000°C, 4 ч (1); 750°C, 1 ч (2)

Нами проведены исследования зависимости размеров ОКР от температуры термообработки. Из рис.2 следует, что при увеличении температуры от 800 до 1200°C размер ОКР увеличивается примерно в четыре раза. Наиболее значительное увеличение размеров ОКР происходит при увеличении температуры термообработки

выше 1000<sup>0</sup>С. Уровень микродеформаций решетки во всем интервале температур прокаливания невысокий и с ростом температуры он уменьшается.

При температурах термообработки выше 900<sup>0</sup>С размер частиц порошка, определенный по величине удельной поверхности, превышает размер ОКР. Невысокие значения удельной поверхности при таких температурах указывают на то, что частицы полученных порошков являются агрегатами первичных частиц (нанокристаллитов). Увеличение температуры термообработки приводит не только к росту размера кристаллитов, но и к образованию более крупных и плотных агрегатов. При температурах выше 1000<sup>0</sup>С происходит резкое увеличение размеров частиц (агрегатов) порошка.

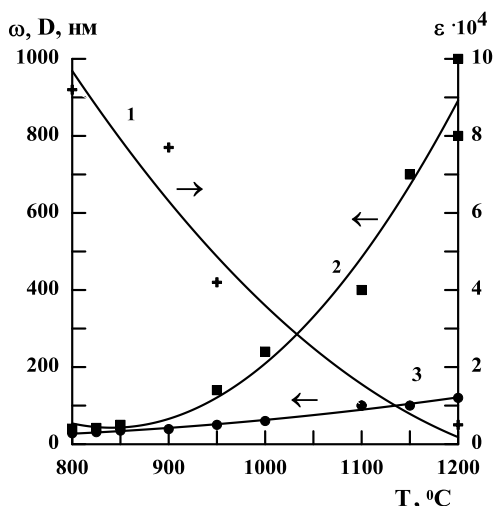


Рис.2. Влияние температуры термообработки на:

1 – микродеформации кристаллической решетки  $\varepsilon$ ; 2 – средний размер частиц порошка  $\omega$ ; 3 – средний размер ОКР,  $D$

Как показывают данные, представленные на рис.3, при увеличении времени термообработки от 1 до 4 ч, средний размер ОКР увеличивается на 10-50%. Наиболее заметное влияние времени термообработки на размер ОКР происходит при температуре 800<sup>0</sup>С. С ростом температуры влияние продолжительности термообработки на средний размер ОКР уменьшается.

Из данных, представленных на рис. 4, видно, что увеличение температуры термообработки от 800 до 1000<sup>0</sup>С приводит к росту намагниченности насыщения  $\sigma_s$  порошка от 21 до 26.2 Ам<sup>2</sup>/кг, дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному увеличению  $\sigma_s$ , а максимальное значение  $\sigma_s$  в исследованных нами условиях термообработки составляет 26.5 Ам<sup>2</sup>/кг. Коэрцитивная сила нанопорошка ЖИГ при увеличении температуры термообработки от 800 до 1200<sup>0</sup>С уменьшается от 3 до 0.5 кА/м. Увеличение температуры термообработки выше 1000<sup>0</sup>С не представляется целесообразным, так как оно не приводит к существенному увеличению  $\sigma_s$ , а размеры кристаллитов при этом увеличиваются весьма существенно.

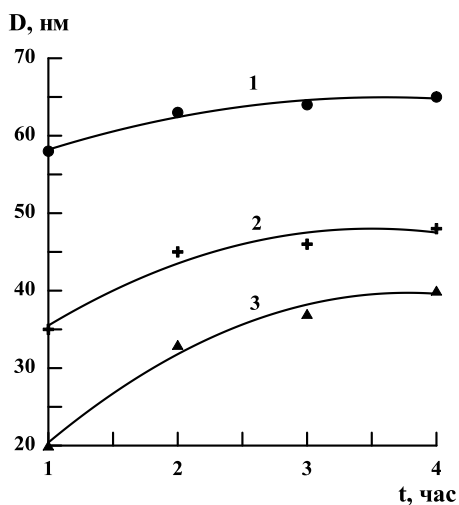


Рис.3. Средний размер ОКР в зависимости от времени термообработки при температурах: 1 – 1000; 2 – 900; 3 – 800<sup>0</sup>С

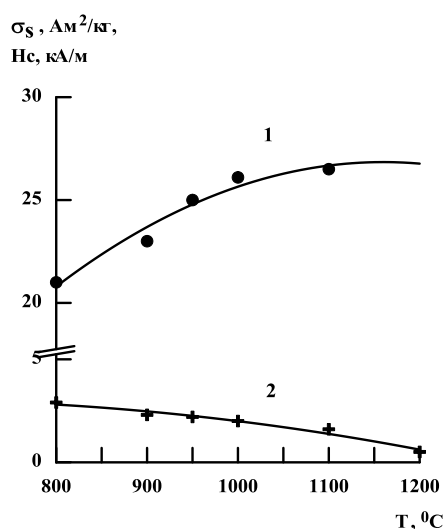


Рис.4. Зависимость намагниченности насыщения  $\sigma_s$  (1) и коэрцитивной силы Hc (2) ЖИГ от температуры термообработки

Таким образом, проведенные исследования показали, что формирование кристаллической фазы ЖИГ начинается при температуре термообработки гидроксидов железа и иттрия 750<sup>0</sup>С. При температурах 1000<sup>0</sup>С и выше и времени термообработки не менее 4 ч структура ЖИГ полностью окристаллизована. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры термообработки от 800 до 1200<sup>0</sup>С размер ОКР увеличивается примерно в четыре раза. Уровень микродеформаций решетки во всем интервале температур термообработки невысокий и с ростом температуры он уменьшается. Определено, что термообработка гидроксидов при температурах выше 1000<sup>0</sup>С приводит к спеканию частиц порошка и значительному снижению удельной поверхности. Увеличение температуры термообработки приводит к росту намагниченности насыщения  $\sigma_s$  порошка, а максимальное значение  $\sigma_s$  составляет 26.5 Ам<sup>2</sup>/кг.

#### Литература

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 471 с.
2. Рандошкин А.Я., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физмалит, 2005. 416 с.
4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 328 с.

#### Сведения об авторах

##### **Колесникова Ирина Григорьевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, koles\_ig@chemy.kolasc.net.ru

##### **Игнатович Ярослав Александрович,**

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

##### **Kolesnikova Irina Grigorievna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, koles\_ig@chemy.kolasc.net.ru

##### **Ignatovich Yaroslav Aleksandrovich,**

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

УДК 669.27:621.762

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРА И УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА**

**В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, В.М. Орлов**

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

#### **Аннотация**

Исследованы порошки вольфрама, полученные восстановлением  $WO_3$ ,  $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$ , и  $Ca_3WO_6$  парами магния при температуре 700-800<sup>0</sup>С. При восстановлении  $WO_3$  и  $MgWO_4$  наблюдалось разделение продуктов реакционной массы, заключающееся в отложении основной массы MgO вне зоны реакции. Порошки, полученные из  $WO_3$ ,  $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$ , представляли собой  $\alpha$ -W с ОЦК-решеткой, в то время как порошки, полученные из  $Ca_3WO_6$  при температуре ниже 740<sup>0</sup>С, наряду с  $\alpha$ -W представлены метастабильной фазой  $\beta$ -W с кристаллической структурой A-15. Использование в качестве прекурсоров вольфраматов магния и кальция ( $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$ ,  $Ca_3WO_6$ ) позволило получить порошки вольфрама с удельной поверхностью до 20 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Порошки характеризуются мезопористой структурой.

#### **Ключевые слова:**

*магнетермическое восстановление, вольфрам, порошок, удельная поверхность.*



# EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION OF PRECURSOR AND CONDITIONS OF REDUCTION ON PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF MAGNESIUM THERMAL REDUCTION TUNGSTEN POWDERS

V.N. Kolosov, M.N. Miroshnichenko, V.M. Orlov

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

## Abstract

Tungsten powders, obtained by reducing of  $WO_3$ ,  $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$  and  $Ca_3WO_6$  with magnesium vapor at the temperature of 700-800°C, have been studied. The metal, obtained by  $WO_3$ ,  $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$  reduction, was a thermodynamically stable  $\alpha$ -W with a bcc lattice. Reducing of  $Ca_3WO_6$  at temperatures below 740°C resulted, along with a  $\alpha$ -W phase, in the formation of a metastable  $\beta$ -W phase with a crystal structure of the A-15 type. We can see separation of the reaction products during the reduction of  $WO_3$  and  $MgWO_4$ . MgO precipitate was out of the reaction zone. When recovering tungsten compounds containing refractory oxides ( $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$ ,  $Ca_3WO_6$ ) nanoporous tungsten powders with a specific surface area of 20 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, can be obtained. The powders are characterized by a mesoporous structure.

## Keywords:

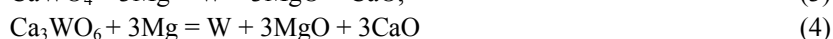
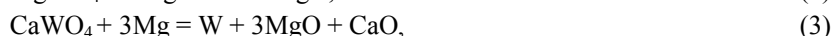
magnesium reduction, tungsten, powder, specific surface.

Сплавы и соединения на основе вольфрама используются для создания суперсплавов, высокотемпературных смазок, катализаторов, электронных приборов и других высокотехнологичных устройств [1]. При этом во многих приложениях в качестве исходного материала требуются высокодисперсные металлические порошки вольфрама. Ранее на примере тантала [2] и ниобия [3] было показано, что перспективным способом получения высокодисперсных порошков тугоплавких металлов может быть восстановление сложных оксидов магния с танталом (или ниобием) парами магния. Поскольку восстановление идет во всем объеме частицы прекурсора, полученный порошок характеризуется нанопористой структурой, которая образуется после удаления прослоек оксида магния выщелачиванием растворами минеральных кислот. Оставшийся металлический каркас в целом соответствует размерам исходной частицы прекурсора. При такой структуре частиц порошка величина его удельной поверхности определяется поверхностью образовавшихся пор. Количество прослоек, а следовательно, и удельная поверхность порошка металла, зависит от содержания MgO в сложном оксиде. Можно предположить, что закономерность будет соблюдаться и для порошков вольфрама, если использовать для восстановления в качестве прекурсора его сложные оксидные соединения, содержащие в своем составе тугоплавкие оксиды, такие как MgO или CaO.

Цель настоящей работы – исследование восстановления парами магния соединений вольфрама, содержащих тугоплавкие оксиды и изучение влияния состава восстанавливаемых соединений и условий получения на характеристики порошков вольфрама.

Двойные оксиды, служившие прекурсорами ( $Ca_3WO_6$ ,  $CaWO_4$  и  $MgWO_4$ ), синтезировали в виде порошков методом спекания, используя в качестве компонентов  $WO_3$  («ч») и MgO («чда») или  $WO_3$  и  $CaCO_3$  («чда»). Исходная удельная поверхность ( $S$ ) синтезированных двойных оксидов составляла 0.9-1.5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Для оценки влияния MgO и CaO, входящих в их состав, на характеристики порошков вольфрама в качестве прекурсора также использовали порошок  $WO_3$  ( $S \approx 1$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>), на основе которого были синтезированы двойные оксиды. Процесс восстановления проводили в реакторе, подробно описанном ранее [2]. Навеску прекурсора массой 5 г засыпали в металлический контейнер, который устанавливали над емкостью с магнием. В реакционном стакане рядом с этим контейнером размещали контейнер с таким же количеством  $WO_3$ . Восстановление осуществляли при температуре  $T=700-800^\circ\text{C}$  в течение 3-6 ч в разреженной атмосфере аргона при остаточном давлении 5-20 кПа. После охлаждения реактора до комнатной температуры дозировано заполняли его объем воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка вольфрама. Продукты восстановления обрабатывали 10%-м раствором соляной кислоты с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 70°C. Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ. Пористость порошков исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке TriStar II 3020 V1.03. Тип изотерм адсорбции и петель гистерезиса классифицировали в соответствии с рекомендациями IUPAC.

Реакции магниетермического восстановления оксидных соединений вольфрама



являются экзотермическими и протекают с выделением большого количества тепла. Восстановление оксидов металлов парами магния позволяет контролировать скорость испарения металла-восстановителя и тем самым регулировать температуру в реакционной зоне (рис.1).

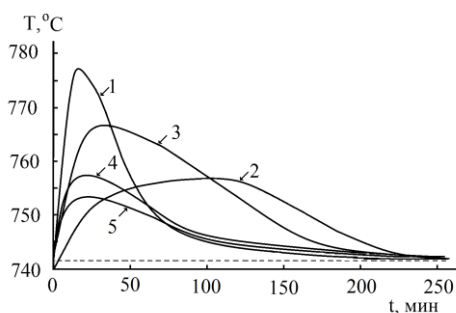


Рис. 1. Изменение температуры реакционной массы в процессе восстановления. Состав прекурсоров: 1, 2 –  $WO_3$ ; 3 –  $MgWO_4$ ; 4 –  $CaWO_4$ ; 5 –  $Ca_3WO_6$ ; остаточное давление: 1, 3, 4, 5 – 5 кПа; 2 – 15 кПа. Пунктирная линия – температура, поддерживаемая в объеме реактора

Низкая упругость паров прекурсоров и продуктов реакций, составляющая при температуре процесса около  $10^{-15}$ - $10^{-11}$  Па [4], даже с учетом ее повышения непосредственно в зоне реакции, не давала основания предполагать возможность выделения продуктов реакций (1)-(4) где-либо вне зоны загрузки. Однако, при восстановлении  $WO_3$  и  $MgWO_4$  на экране, располагаемом над поверхностью прекурсора на расстоянии 27-30 мм, на внутренней боковой поверхности контейнеров выше уровня загрузки и на поверхности реакционной массы присутствовали плотные отложения вещества белого цвета (рис.2).

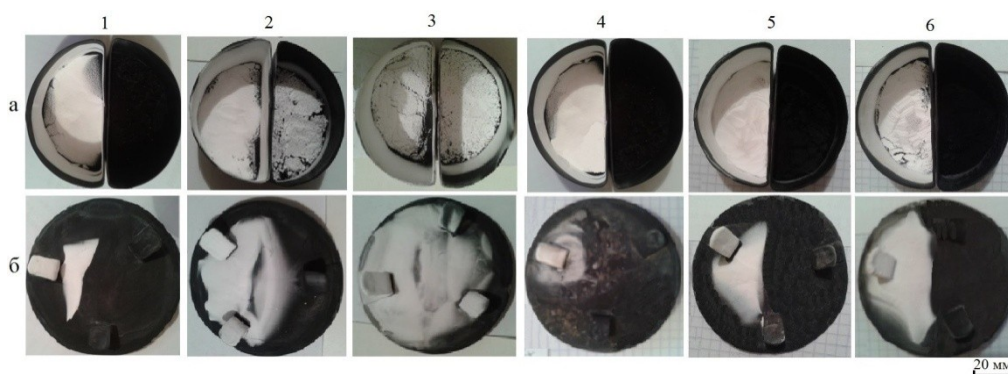


Рис.2. Контейнеры с реакционной массой (а) и соответствующие им экраны после восстановления (б).

Прекурсоры:  $WO_3$  (левые контейнеры 1-6);  $MgWO_4$  (правые контейнеры 1-3);  $CaWO_4$  (правые контейнеры 4-6); остаточное давление в реакторе, кПа: 1, 4 – 5; 2, 5 – 10; 3, 6 – 15; температура в реакторе  $740^\circ C$ , время 4 ч

По данным РФА, белое вещество представляло собой  $MgO$  (пр. группа  $Fm\bar{3}m$ ) (рис.3а, дифрактограмма 1). На поверхности реакционной массы оксид магния обычно формировался в виде плотного крупнокристаллического слоя (рис.4а), в то время как на боковых стенках тиглей и на экранах – в виде спеченного мелкодисперсного порошка (рис.4б, в). В реакционной массе после восстановления  $WO_3$  и  $MgWO_4$  под плотным верхним слоем оксида магния был однородный порошок черного цвета. По данным РФА, он представляет собой либо  $\alpha$ -W с ОЦК-решеткой (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ), либо  $\alpha$ -W с небольшой примесью оксида магния (рис.3а, дифрактограммы 2 и 3). Так, в реакционной массе после восстановления  $MgWO_4$ , дифрактограмма которой приведена на рис.3а, содержание  $MgO$  составляет всего 8 мас. %. В то время как, в соответствии со стехиометрией реакции (2), содержание  $MgO$  должно составлять 46.5 мас. %. При повышении остаточного давления аргона в реакторе площадь, занимаемая оксидом магния на экране, возрастает (рис.2б) и, соответственно, увеличивается его масса.

После восстановления  $CaWO_4$  или  $Ca_3WO_6$  каких-либо отложений продуктов реакций (3) и (4) вне реакционной зоны не наблюдалось (рис.2, правые контейнеры 4-6). Реакционная масса была однородной и представляла собой черный порошок смеси вольфрама, оксидов кальция и магния (рис.3, б, дифрактограмма 1). Порошки вольфрама, полученные из  $CaWO_4$  в интервале  $700$ - $800^\circ C$  и полученные из  $Ca_3WO_6$  при температуре выше  $740^\circ C$ , были однофазными и представляли собой  $\alpha$ -W (рис.3б, дифрактограмма 2). Порошки, полученные восстановлением  $Ca_3WO_6$  при температуре ниже  $740^\circ C$ , были двухфазными и, наряду с фазой  $\alpha$ -W, содержали метастабильную фазу  $\beta$ -W с кристаллической структурой типа А-15 (пространственная группа  $Pm\bar{3}n$ ) (рис.3б, дифрактограмма 3). По данным РФА, содержание фазы  $\beta$ -W в зависимости от температуры и продолжительности восстановления изменялось от 5 до 30 мас. %.

Следует заметить, что явление разделения продуктов реакции с высокими температурами плавления и низкой упругостью паров при температуре процесса ниже температуры их плавления носит неординарный характер. Возрастание скорости массопереноса вещества, обладающего малой упругостью пара, в замкнутой системе в газовой среде при градиенте температуры может происходить путем химического транспорта [5].

Он осуществляется в результате обратимой реакции взаимодействия небольшого количества другого летучего вещества (транспортера), не расходующегося в течение времени процесса, с транспортируемым веществом и образованием газообразных продуктов реакции.

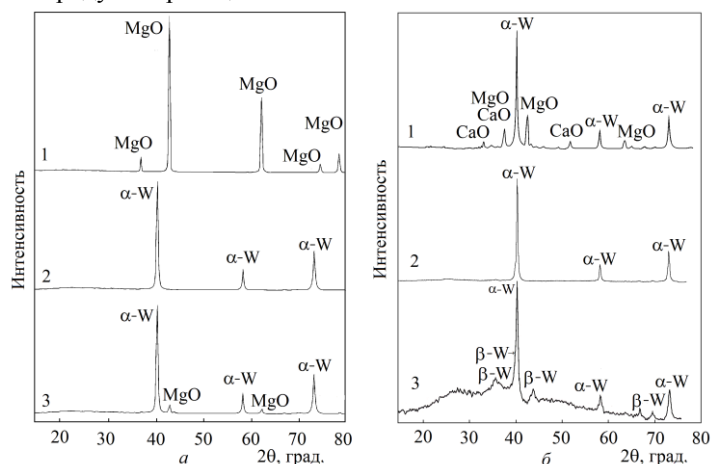


Рис.3. Дифрактограммы продуктов реакций (1), (2) – а и (3), (4) – б. Остаточное давление в реакторе 10 кПа, температура в реакторе 740°C, время 3 ч

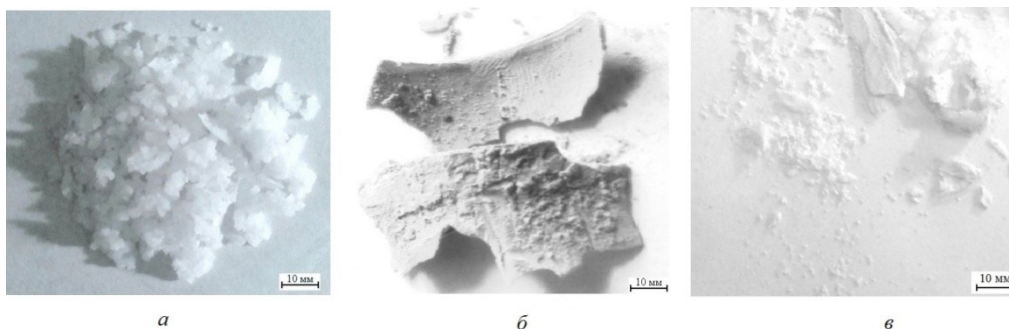


Рис.4. Отложения MgO на поверхности реакционной массы (а), на внутренней боковой поверхности тигля (б) и на поверхности экрана (в)

В нашем случае протекание транспортной реакции вряд ли возможно, так как в системе отсутствуют какие либо вещества, способные образовать летучие соединения с оксидом магния. Перепад температуры между зоной возможного образования летучего соединения и зоной его разложения незначителен, особенно в случае образования корки оксида магния непосредственно на поверхности реакционной массы. Из расчета тепловых эффектов реакций (1)-(4) следует, что количество оксида магния, откладывающегося вне реакционной зоны, коррелирует с количеством тепла  $Q$ , выделяющимся на единицу массы продуктов реакции. Значения  $Q$  для данных реакций составляют соответственно 3160, 25040, 2200 и 1530 кДж·кг<sup>-1</sup>. Проведенная нами оценка значений  $T_{ад}$  для реакций (1)-(4) составила соответственно 3425, 3155, 2825 и 2315°C. Видно, что для реакций (1) и (2), при протекании которых происходит разделение продуктов реакционной массы, адиабатические температуры существенно выше. Эта разница в температурах может быть причиной различного поведения MgO при восстановлении разных прекурсоров. Для установления достоверного механизма разделения компонентов продуктов реакций (1) и (2) требуются дополнительные исследования, которые выходят за рамки поставленных в настоящей работе целей.

Данные по влиянию состава прекурсоров, температуры восстановления и остаточного давления в реакторе на характеристики порошков вольфрама приведены на рис.5 и 6.

Результаты, представленные на рис.5а, подтверждают установленную ранее для тантала [2] и ниобия [3] возможность увеличения удельной поверхности магнетермических порошков за счет использования в качестве прекурсора сложных оксидных соединений, имеющих в своем составе тугоплавкие оксиды. При получении вольфрама из вольфраматов магния и кальция поверхность порошков в 2.5-4 раза превысила таковую для порошков, полученных в аналогичных условиях из оксида вольфрама. Кроме того, при использовании вольфраматов имеет место гораздо меньшая зависимость удельной поверхности порошков от температуры и времени протекания процесса. Причем чем больше в составе прекурсора тугоплавкого оксида, тем меньше эта зависимость. Это обусловлено тем, что присутствующие в вольфраматах тугоплавкие оксиды, создавая дополнительные прослойки между частицами образующегося вольфрама, затрудняют их коагуляцию. Увеличивается и количество пор, остающихся после выщелачивания оксидов, результатом чего является увеличение удельной поверхности порошка.

В то время как зависимости удельной поверхности порошков от температуры процесса, приведенные на рис.5а, для всех использованных прекурсоров очевидны и прогнозируемы, зависимость этой характеристики от давления для порошков, полученных восстановлением  $WO_3$  и  $MgWO_4$ , на первый взгляд выглядит аномальной (рис.5б). Действительно, повышение остаточного давления инертного газа снижает скорость испарения магния и тем самым уменьшает количество его паров, взаимодействующих с прекурсором в единицу времени. Поэтому повышение давления приводит к снижению максимальной температуры, достигаемой в реакционной массе (рис.1), что должно замедлить коагуляцию частиц образующегося металла и приводит к получению порошков вольфрама с большей удельной поверхностью.

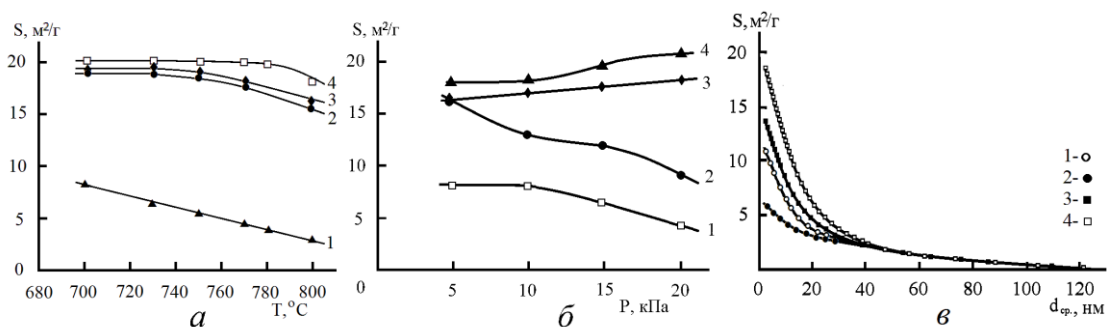


Рис.5. Зависимость удельной поверхности порошков вольфрама от температуры восстановления (а), остаточного давления в реакторе (б) и зависимость суммарной удельной поверхности пор от их среднего диаметра (в): а, б, в – прекурсоры: 1 –  $WO_3$ ; 2 –  $MgWO_4$ ; 3 –  $CaWO_4$ ; 4 –  $Ca_3WO_6$ ; в – удельная поверхность порошка вольфрама 7(1), 12 (2), 15 (3), 20 (4)  $m^2 \cdot g^{-1}$

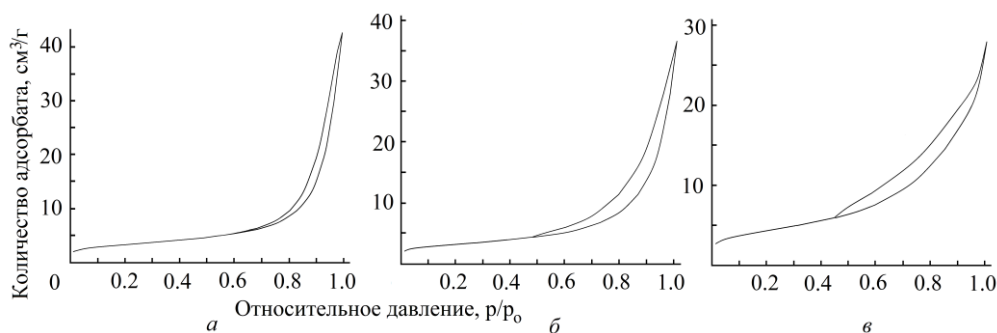


Рис.6. Изотермы адсорбции-десорбции азота для порошков вольфрама, полученных восстановлением  $MgWO_4$  (а),  $CaWO_4$  (б) и  $Ca_3WO_6$  (в)

Однако увеличение удельной поверхности порошков при повышении остаточного давления имело место только при восстановлении  $CaWO_4$  и  $Ca_3WO_6$  (рис.5, б, кривые 3, 4). В то время как при восстановлении  $WO_3$  и  $MgWO_4$  наблюдалась обратная зависимость, т.е. повышение давления привело к уменьшению удельной поверхности (рис.5б, кривые 1, 2). По-видимому, особенности зависимостей  $S = f(P)$  для порошков, полученных из прекурсоров  $WO_3$  и  $MgWO_4$ , обусловлены наблюдавшимся массопереносом  $MgO$ . В результате реакционная масса, находящаяся под слоем  $MgO$  (рис.2а, левые контейнеры), представляет собой либо вольфрам, либо вольфрам с небольшой примесью  $MgO$  (рис.3б). Удаление оксида магния из структуры восстановленных частиц оксидного соединения привело к снижению пористости порошка и, соответственно, уменьшению его удельной поверхности.

Исследование пористой структуры порошков показало, что независимо от состава прекурсора форма кривых адсорбции всех полученных порошков может быть отнесена к IV типу по IUPAC (рис.6), которая отличается наличием петли гистерезиса и характерна для материалов с мезопористой структурой. Форма петли гистерезиса соответствует типу H3. Данный тип свидетельствует об отсутствии каких-либо ограничений по адсорбции при высоком относительном давлении. Удельная поверхность порошков практически полностью определяется поверхностью пор. При этом рост удельной поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра (рис.5в).

Таким образом, подтверждена установленная для тантала и ниобия [2, 3] возможность повышения удельной поверхности магниетермических порошков при использовании в качестве прекурсоров соединений, имеющих в своем составе тугоплавкие оксиды. При получении вольфрама восстановлением  $MgWO_4$ ,  $CaWO_4$  и  $Ca_3WO_6$  поверхность порошков достигает  $20 m^2 \cdot g^{-1}$ , что в 2.5-4 раза превышает таковую для порошков вольфрама, полученных восстановлением в аналогичных условиях  $WO_3$ .

## Литература

1. Schubert W.D., Lassner E. Tungsten: properties chemistry technology of the element alloys and chemical compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.
2. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Доклады Академии наук. 2014. № 5. С. 555-558.
3. Пат. 2484927 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22, С22В 34/24 (2006.01). Способ получения порошка ниобия / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012118861/02; заявл. 05.05.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.
4. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. 2-е изд. М.: Металлургия, 1969. 576 с.
5. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 194 с.

## Сведения об авторах

### **Колосов Валерий Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [tantal@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemistry.kolasc.net.ru)

### **Мирошниченко Марина Николаевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [tantal@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemistry.kolasc.net.ru)

### **Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [orlov@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:orlov@chemistry.kolasc.net.ru)

### **Kolosov Valerii Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [tantal@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemistry.kolasc.net.ru)

### **Miroshnichenko Marina Nikolaevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [tantal@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:tantal@chemistry.kolasc.net.ru)

### **Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [orlov@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:orlov@chemistry.kolasc.net.ru)

УДК 661.824

## **НАПРАВЛЕНИЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГИДРОХЛОРИДНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХО-ВЫРМЕС**

***Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов***

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

### **Аннотация**

Показана возможность гидрометаллургической переработки ильменитового концентрата месторождения Гремяха–Вырмес Мурманской области хлороводородной кислотой. Изучена кинетика взаимодействия ильменита с растворами HCl в области концентраций 200-380 г/л в интервале температур 60-95°C. Установлено, что интенсификация процесса разложения путем предварительной механоактивации проб ильменита в центробежном активаторе повышала степень разложения и его селективность за счет увеличения извлечения железа при одновременном снижении извлечения титана. Изучено распределение основных металлов (Fe, Ti, V, Mg) при экстракционной переработке фильтратов после разложения ильменита с применением органических соединений нескольких классов.

### **Ключевые слова:**

*ильменитовый концентрат, хлороводородная кислота, механоактивация, экстракция, железо, титан, трибутилфосфат, алифатические спирты.*

## **WAYS OF INTENSIFYING THE HYDROCHLORIDE PROCESSING OF ILMENITE CONCENTRATE FROM GREMYAKHO-VYRMES DEPOSIT**

***E.K. Kopykova, E.A. Shchelokova, P.B. Gromov***

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

## Abstract

The feasibility of hydrometallurgical processing of ilmenite concentrate from the Greymyakh-Vyrmes deposit (Murmansk region) with hydrochloric acid has been explored. The kinetics of ilmenite interaction with HCl solutions in a concentration range of 200-380 g/L and at temperatures of 60-95°C has been investigated. It has been found that mechanical activating of ilmenite samples in a centrifugal activator increased both the decomposition level and process selectivity due to higher extraction of iron and simultaneous decreasing of titanium extraction. Distribution of the principal metals (Fe, Ti, V, Mg) during the solvent extraction of filtrates after the ilmenite decomposition with organic compounds of several types, has been studied.

## Keywords:

*ilmenite concentrate, hydrochloric acid, mechanoactivation, solvent extraction, iron, titanium, tributylphosphate, aliphatic alcohols.*

Традиционным сырьем для производства титана и диоксида титана являются титансодержащие руды: рутил, ильменит и лейкоксен. Наиболее богатым по содержанию основного компонента является природный рутил – от 93 до 96% диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), в ильменитах – от 44 до 70%, в лейкоксеновых концентратах содержание TiO<sub>2</sub> колеблется в пределах 50-90%. За рубежом для производства пигментного диоксида титана используются в основном высокотитанистые источники сырья в виде рутила и анатаза, которые содержат соответственно 92-98% и 90-95% TiO<sub>2</sub>. В отличие от ильменита, содержащего 43-53% TiO<sub>2</sub>, они не требуют предварительного обогащения, а процесс технологического передела организован в малоотходном варианте.

В России на настоящий момент собственные предприятия по производству диоксида титана отсутствуют. В то же время минимальная потребность российской промышленности в диоксиде титана оценивается в 80-90 тыс. т/год и спрос на диоксид титана ежегодно повышается. Основными потребителями являются предприятия лакокрасочной отрасли, но растет применение титана и в других сферах производства. Кольский полуостров можно отнести к числу наиболее богатых регионов, в недрах которого сосредоточены рудные проявления, включающие титановые минералы: ильменит, титаномагнетит, перовскит, лопарит, сфен. Одним из наиболее перспективных крупных коренных месторождений высококачественных титаномагнетит-ильменитовых руд является месторождение Гремяха-Вырмес. Отдельные участки месторождения представлены богатыми рудами с ресурсными запасами 30-50 млн т при содержаниях от 9 до 15% TiO<sub>2</sub> (20-35% ильменита). Поэтому ильменит-магнетитовые и ильменит-гематитовые руды коренных месторождений могут составлять основу минерально-сырьевой базы титановой промышленности России [1]. Богатая сырьевая база, благоприятные условия залегания титаносодержащих руд, возможность организации нового производства на пустующих площадях действующих или ранее функционирующих предприятий, развитая инфраструктура делает Кольский полуостров привлекательным как для иностранных, так и для отечественных инвесторов.

Авторами был изучен минеральный, фракционный, фазовый и химический состав проб ильменитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес, полученных путем обогащения мокрой электромагнитной сепарацией исходной ильменитовой руды. Пробы отличались различной крупностью частиц, химический состав проб различался незначительно. Содержание основных компонентов проб находилось на уровне, мас. %: 34.8-40.9 FeO, 0.2-8.6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44.3-48.77 TiO<sub>2</sub>, 2.8-3.6 MgO, 1.2-1.9 SiO<sub>2</sub>, 0.1-0.2 CaO, 0.05-0.07 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Проведенный минералогический анализ проб показал, что продукт представляет недифференцированный крупнозернистый концентрат ильменита с примесью силикатов и сульфидов. Раскрытие зерен ильменита высокое, закрытых сростков ильменита в каких либо минералах не наблюдается. В самом ильмените присутствует некоторое количество закрытых включений силикатного и сульфидного состава.

Согласно литературным данным, ильменит – титанат железа FeTiO<sub>3</sub> – относится к трудно вскрываемым минералам и для его разложения обычно используют либо пирометаллургические методы (восстановительная плавка с получением металлического железа и титанового шлака), либо высокотемпературные гидromеталлургические методы (автоклавное выщелачивание при повышенных температурах до 200°C и давлении до 25-40 атм). Поэтому целью наших исследований является поиск более экономичных и эффективных направлений гидromеталлургической переработки ильменита путем растворения в минеральной кислоте.

В качестве растворяющего реагента была использована соляная кислота, которая в достаточном объеме производится в химической промышленности, ее можно легко регенерировать из солянокислых растворов простой перегонкой и в виде азеотропной смеси повторно использовать для разложения концентрата. После термического разложения солянокислых растворов, содержащих хлорид железа, можно получать чистый оксид железа и соляную кислоту, также пригодную для повторного использования.

Для определения оптимальной продолжительности выщелачивания концентрата соляной кислотой, а также изучения поведения основных примесей в процессе разложения были проведены кинетические исследования разложения ильменитового концентрата в интервале концентраций HCl 200-380 г/л при соотношении Т:Ж = (1:3)-(1:10) и температурах 60-95°C. При этом оценивалась не только степень извлечения ценных компонентов в раствор, но и устойчивость фильтратов во времени и скорость фильтрации образующихся растворов. В экспериментах для разложения использовали наиболее измельченную и обогащенную титаном фракцию – 0.160 мм, содержащую 51.3-52.5% TiO<sub>2</sub>. Основной химической реакцией при разложении является реакция взаимодействия титаната железа с хлороводородной кислотой:  $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 + 12HCl = 2FeCl_3 + 3TiOCl_2 + 6H_2O$ .

Из литературных данных известно, что мощным средством ускорения гетерогенных химических реакций является механическая активация твердой фазы. Интенсивное механическое воздействие приводит к целому спектру явлений, сопровождающих разрушение и деформации твердых частиц. При этом возникает разупорядоченность их структуры, приводящая к значительному повышению растворимости, что не может быть объяснено только увеличением дисперсности материала. Известно множество примеров, когда растворимость механически обработанного вещества возрастает на несколько порядков по сравнению с необработанным продуктом. Поэтому механические методы активации очень перспективны для ускорения гетерогенных химических реакций. С помощью этого метода могут быть решены самые разнообразные задачи: повышение реакционной способности твердых тел, изменение структуры, ускорение твердофазных реакций и т.д. [1-3]. Одним из важных направлений, где могут быть использованы свойства минералов, приобретенные при механической активации, является гидрометаллургия (химическое растворение веществ, селективное выщелачивание элементов и др.). В связи с этим связанные с переработкой природного сырья работы, в которых кислотному выщелачиванию предшествует механическая обработка, привлекают внимание исследователей.

Для интенсификации процесса разложения ильменитового концентрата в направлении снижения температуры разложения и повышения селективности выделения титана и железа в отдельные продукты был опробован метод дополнительного измельчения и активации – механоактивации (МА) – концентрата в шаровом центробежном активаторе 2 SL (скорость вращения барабанов 150-1500 об/мин; центробежное ускорение – 150 g). Было проведено активирование ильменитового концентрата в течение 2-20 мин. Результаты определения удельной поверхности твердых образцов после МА показали, что с ростом продолжительности активирования с 2 до 20 мин удельная поверхность увеличивается почти в 3 раза от 0.976 до 2.9 м<sup>2</sup>/г.

На рисунке 1 представлены результаты по разложению активированных проб ильменита в солянокислых растворах. Как видно из представленных данных, МА концентрата приводит к росту извлечения железа в фильтрат в 4.5 раза с 22 (без МА) до 98% (МА 20 мин). При этом в 3.4 раза сокращается извлечение в фильтрат титана с 19 (без МА) до 3% (МА 20 мин). В фильтратах после активации проб растет содержание железа с 16.3 до 77.5 г/л при одновременном падении содержания титана с 12.5 до 3.1 г/л, что объясняется усилением процесса гидролиза с выделением титана в твердую фазу согласно реакциям  $TiOCl_2 + 2H_2O = TiO(OH)_2 + 2HCl$ ;  $TiO(OH)_2 = TiO_2 + H_2O$ .

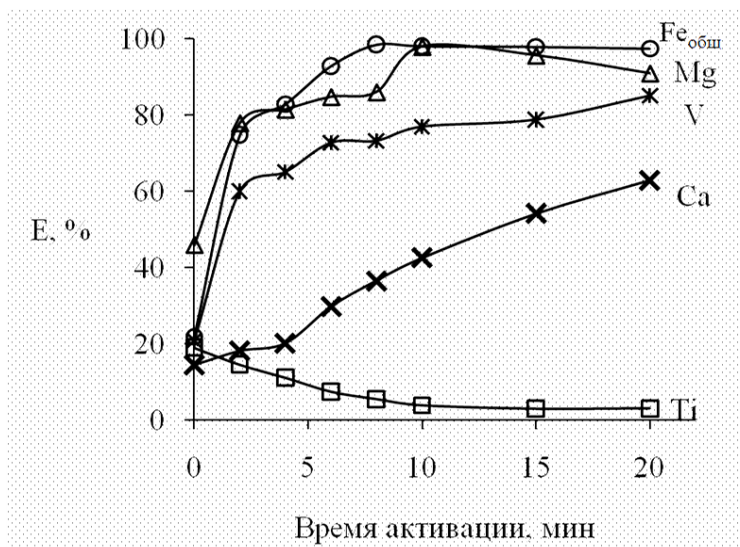


Рис. 1. Извлечение основных компонентов из активированных проб ильменитового концентрата ( $C_{снл} = 300$  г/л;  $T:Ж = 1:5$ ;  $t = 95^\circ C$ ;  $\tau = 3$  ч)

На рисунке 2, а представлены результаты изучения кинетики разложения активированной в течение 10 мин пробы ильменита в растворе HCl при температуре  $95 \pm 1^\circ C$ . В процессе нагревания в начальный момент времени происходит комплексное извлечение целевых компонентов в жидкую фазу. Через 1.5-2 ч начинается гидролиз и осаждение оксихлорида титана (IV) в виде гидроксида, а также осаждение кремния в виде гидратированного кремнезема. Извлечение  $Fe_{общ}$  в раствор стабильно высокое ( $E = 80-98\%$ ) и концентрация его в фильтратах находилась на уровне 69.1-77.3 г/л. Повышение концентрации титана в растворе от 2.1 до 5.4 г/л Ti может быть связано с соответствующим повышением остаточной кислотности водной фазы при использовании все более концентрированной кислоты и увеличением при этом растворимости гидролизированных форм титана (рис. 2, б).

Изучение влияния температуры процесса разложения активированного в течение 8 мин ильменита в соляной кислоте показало, что с увеличением температуры процесса увеличивается переход железа в раствор и происходит усиление гидролиза титана. Так, при температуре  $60^\circ C$  извлечение в раствор титана и железа составило 43.7 и 60.9% соответственно, при  $95^\circ C - E_{Ti} = 5.5\%$  и  $E_{Fe} = 98.4\%$ .

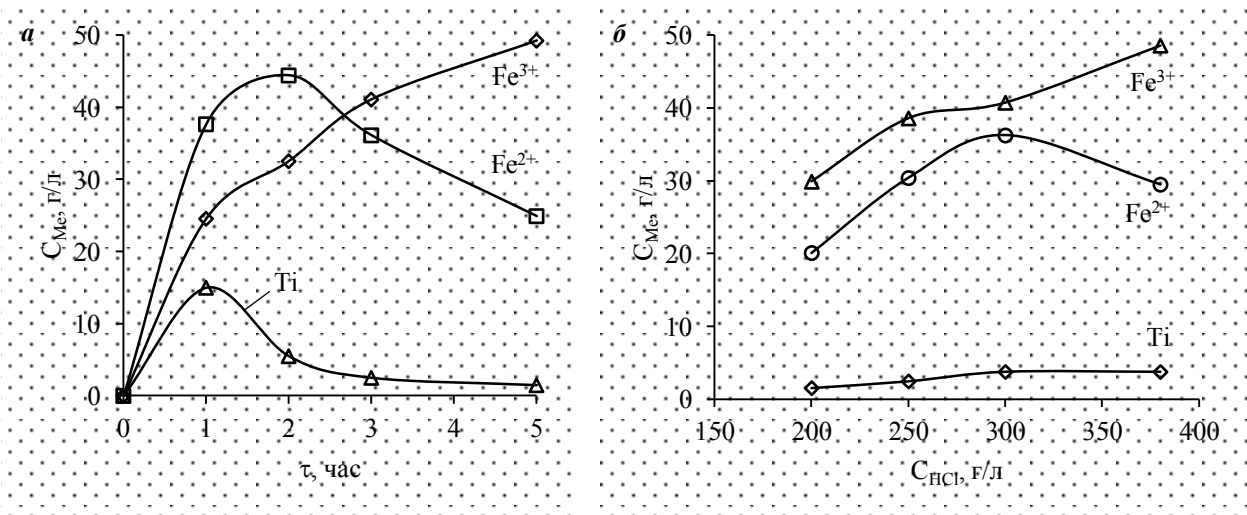


Рис.2. Состав фильтратов от солянокислотного разложения активированной в течение 10 мин пробы ильменита:

а –  $C_{\text{HCl}} = 300$  г/л; Т:Ж = 1:5;  $t = 95^\circ\text{C}$ ; б – Т:Ж = 1:5;  $t = 95^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 3$  ч

Оптимальным расходом соляной кислоты было выбрано соотношение Т:Ж = 1:5-6, при котором достигается 98%-е извлечение в раствор железа при незначительном переходе титана (менее 8%) (табл.1).

Таблица 1. Влияние расхода соляной кислоты (Т:Ж) на разложение активированной пробы ильменита (8 мин,  $t = 90 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  ч,  $C_{\text{HCl}} = 300$  г/л)

Т:Ж	Фильтрат, г/л			Кек, мас.%			Извлечение в фильтрат, %		
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ti	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ti	Si	Fe <sub>общ</sub>	Ti
1:3	38.8	86.0	1.7	1.1	3.2	46.4	1.1	72.9	1.1
1:4	51.6	47.2	2.3	0.5	1.1	48.6	1.1	97.3	2.6
1:5	40.8	36.3	3.8	0.5	1.6	49.4	1.3	98.4	5.5
1:6	42.9	17.4	4.1	0.5	0.2	49.6	1.7	98.1	7.6
1:7.5	34.1	18.9	8.5	0.5	0.5	49.7	1.5	97.9	17.7
1:10	25.1	18.2	14.3	0.8	1.8	45.5	2.2	98.7	37.2

Относительно поведения железа в растворах выщелачивания необходимо отметить, что соотношение Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup> в растворах после выщелачивания начинает расти с момента гидролиза оксихлорида титана, сопровождаемого высвобождением части HCl. С целью получения монораствора хлорида Fe<sup>3+</sup> исследовали разложение ильменита в окислительной среде, для чего в реакционную смесь добавляли окислитель в виде перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) в количестве 120% к стехиометрии по реакции:  $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

В результате окислительного солянокислотного выщелачивания активированной в течение 8-10 мин пробы ильменита соляной кислотой 280-300 г/л в течение 3-4 ч при  $t = 95 \pm 1^\circ\text{C}$  и Т:Ж = 1:5-6 (рис.3) может быть получен титановый концентрат, представляющий собой анатаз в смеси с рентгеноаморфным кремнеземом и с примерным содержанием, мас. %: 92.5 TiO<sub>2</sub>, 2.63 SiO<sub>2</sub>, 0.33 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.23 FeO, 0.32 CaO, 0.02 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Раствор выщелачивания представляет собой солянокислый раствор хлорида железа, содержащий около, г/л: 2.5 TiO<sub>2</sub>, 107.66 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.75 FeO, 6.6 MgO, 0.11 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.09 CaO.

Изучена возможность экстракционной переработки полученного фильтрата с применением органических соединений нескольких классов: нейтральных фосфор- и кислородсодержащих экстрагентов (100%-й ТБФ, н-октанол и его изомеры, н-деканол, техническая смесь спиртов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) и органической смеси на основе третичного амина (30% ТАА в октане) (табл.2). Экстракция проводилась методом исчерпывания при  $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$  и соотношении объемов фаз V<sub>О</sub>:V<sub>В</sub>=1:1. Очевидно, что наиболее селективными являются н-октанол и его изомеры, позволяющие за 3-5 ступеней выделить в экстракт > 80% Fe<sup>3+</sup> и максимально сконцентрировать примеси в рафинате за счет эффекта подавления экстракции. После упаривания досуха реэкстракта FeCl<sub>3</sub> и прокаливании осадка при температуре 600°C получен оксид железа (гематит) с содержанием железа >98 мас. %.



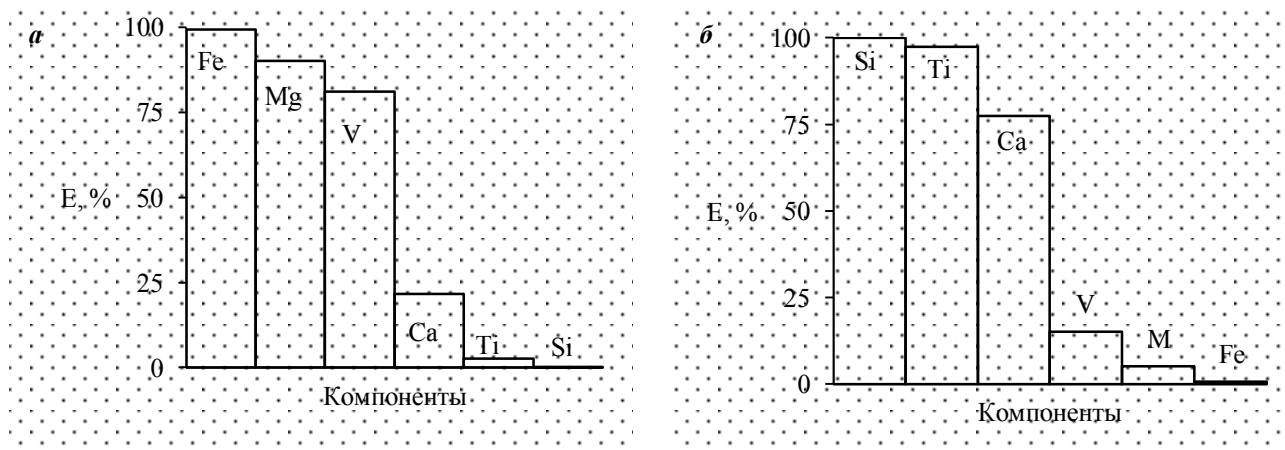


Рис.3. Диаграмма распределения компонентов ИК при выщелачивании HCl 300 г/л в солянокислый раствор хлорида железа (а) и титановый продукт (б)

Таблица 2. Экстракция металлов из солянокислотного фильтрата после окислительного солянокислотного разложения ильменита

Экстрагент	Состав рафината, г/л				Извлечение за 3 ступени, %			
	Fe	Ti	Mg	V	Fe	Ti	Mg	V
н-октанол	21.9	1.9	3.9	0.08	74.2	–	1.5	–
изо-октанол	12.7	2.2	4.5	0.08	86.6	–	0.1	7.8
октанол-2	25.4	2.1	4.0	0.07	72.3	–	0.8	12.3
н-деканол	14.8	2.0	4.9	0.09	85.9	15.8	0.02	11.9
Смесь C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub>	20.9	1.9	4.8	0.08	79.1	17.6	–	13.2
ТБФ	7.4	0.9	1.7	0.10	97.6	87.6	88.1	87.6
ТАА	13.8	0.2	2.6	0.06	79.3	88.2	16.8	–

Таким образом, полученные данные показывают эффективность применения предварительной механической активации исходного продукта, результатом которой является не только увеличение эффективности вскрытия, но и повышение селективности процесса разложения ильменита растворами HCl с концентрированием железа в фильтрате, а титана в твердом остатке (>93% TiO<sub>2</sub>). Показана возможность экстракционной переработки фильтратов от разложения ильменита HCl с использованием в качестве экстрагента н-октанола и его изомеров с получением оксидного продукта, содержащего >98% Fe.

### Литература

1. Титан и диоксид титана: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, Ф.Д. Ларичкин, В.Д. Новосельцева и др. Апатиты. ЛКМ-пресс, 2011. 235 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
3. Влияние механической активации перовскита и сфена на их реакционную способность / А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, Т.Н. Васильева и др. // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: материалы международ. конф. Апатиты: КНЦ РАН, 2006. 254 с.

### Сведения об авторах

#### Копкова Елена Константиновна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kopkova@chemy.kolasc.net.ru

#### Щелокова Елена Анатольевна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

#### Громов Петр Борисович,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, gromov@chemy.kolasc.net.ru

#### Kopkova Elena Konstantinovna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kopkova@chemy.kolasc.net.ru

**Shchelokova Elena Anatolevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

**Gromov Petr Borisovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gromov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.055:669.71

## **ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЙ-ТИТАН-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВОВ**

**С.А. Красиков, С.Н. Агафонов, О.А. Пичкалева, А.А. Пономаренко, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова, Е.М. Жилина, Б.Р. Гельчинский**

*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### **Аннотация**

Выполнено термодинамическое моделирование фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана, никеля и молибдена из оксидов. Результаты выявили последовательность образования интерметаллических соединений и согласовались с исследованиями методом совмещенной сканирующей калориметрии.

### **Ключевые слова:**

*металлотермическое восстановление, фазообразование, интерметаллические соединения, титан, никель, молибден, оксиды.*

## **PECULIARITIES OF PHASE FORMATION AT METALLOTHERMIC OBTAINING OF ALUMINUM-TITAN-NIKEL-MOLIBDENUM ALLOYS**

**S.A. Krasikov, S.N. Agafonov, O.A. Pichkaleva, A.A. Ponomarenko, L.B. Vedmid, S.V. Zhidovinova, E.M. Zhilina, B.R. Gelchinski**

*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### **Abstract**

Thermodynamic modeling of phase formation at aluminothermic reduction of titan, nickel and molybdenum from oxides, is made. The results have revealed sequence of intermetallic compounds formation and coordinated with researches by method of the combined scanning calorimetry.

### **Keywords:**

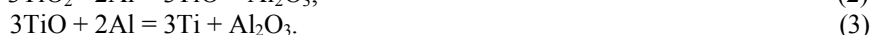
*metallothermic reduction, phase formation, intermetallic compounds, titan, nickel, molybdenum, oxides.*

Интерметаллидные сплавы на основе системы Al-Ti востребованы при получении титановых сплавов для авиа- и ракетной техники. Они могут использоваться в качестве конструкционных материалов для деталей газотурбинных двигателей, как материалы защитного покрытия, характеризующегося высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также как лигатуры, используемые для последующего получения специальных алюминиевых и титановых сплавов. Одним из основных требований, предъявляемых к лигатурам, является высокое содержание целевого компонента, что отражается на эффективности реализации процесса легирования.

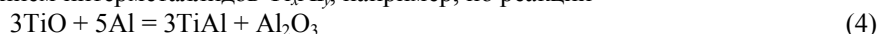
Из известных способов производства титан-алюминиевых сплавов [1] применяется метод, когда брикеты из смеси чистых порошков металлов переплавляют в вакууме. Также известны методы металлотермического восстановления титана из оксидных соединений, среди которых можно выделить процессы как с использованием только тепла экзотермических реакций [1, 2], так и с применением дополнительного подвода электрической энергии [3, 4].

Для успешной реализации металлотермического процесса требуются данные о последовательности образования металлических и оксидных соединений и целесообразности использования того или иного восстановителя. В настоящей статье представлены результаты исследований по особенностям фазообразования при алюминотермическом получении сплавов Al-Ti, Al-Ti-Ni и Al-Ti-Ni-Mo из оксидов с использованием методов термодинамического моделирования и совмещенной сканирующей калориметрии.

Алюминотермическое восстановление диоксида титана до металла характеризуется следующими основными реакциями:



Согласно данным [5] протекание процесса восстановления титана через стадии образования монооксида титана по реакциям (2) и (3) при температурах более 1000°C термодинамически невозможно. Между тем, взаимодействие TiO с Al с образованием интерметаллидов  $Ti_xAl_y$ , например, по реакции



позволяет осуществить металлтермические реакции и при более высоких температурах [5]. В этом случае вследствие снижения термодинамической активности титана будет наблюдаться сдвиг металлтермической реакции в сторону образования интерметаллического соединения  $Ti_xAl_y$ .

Согласно сведениям [6], система алюминий – титан характеризуется образованием соединений  $TiAl_3$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_2Al$ . Более поздние литературные данные [3] указывают также на возможность образования  $Ti_3Al$  по перитектическим реакциям. Соединения  $TiAl_3$  и  $TiAl$  плавятся конгруэнтно и наиболее стабильны. Наименьшей устойчивостью характеризуется интерметаллид  $Ti_3Al$ . С увеличением температуры отрицательные значения энергии Гиббса для реакций образования алюминидов титана уменьшаются и, соответственно, снижаются величины констант равновесия этих реакций и полнота их протекания.

Термодинамическое моделирование совместного алюминотермического восстановления оксидов титана, молибдена и никеля выполняли с помощью программного пакета HSC-6.1 [5], работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. Расчеты выполняли для интервала температур 100-1800°C и общего давления 1 атм. Изменение массового отношения алюминия к смесям  $TiO_2-NiO$ ,  $TiO_2-MoO_2$  и  $TiO_2-NiO-MoO_2$  рассматривали в интервале от 0 до 200%. Температура слабо влияла на полноту восстановления элементов. Наибольшее влияние оказывал фактор расхода восстановителя. Поэтому влияние расхода алюминия на распределение элементов между металлом и образующимся шлаком изучали при наиболее приемлемой по технологическим параметрам (вязкость, температура плавления продуктов плавки и др.) температуре 1600°C [7-9].

Термодинамическое моделирование взаимодействия смеси  $TiO_2-NiO$  с алюминием выявило (рис.1), что с ростом количества Al сначала восстанавливается никель в свободной форме, а затем происходит последовательное образование алюминидов никеля и титана и соединения  $Ni_3Ti$ . После частичной замены в шихте оксида никеля на  $MoO_2$  (рис.2) образование интерметаллидов наблюдалось в последовательности  $MoNi_4$ ,  $NiAl$ ,  $TiAl$ ,  $Al_3Ti$ ,  $Al_3Ni_2$ ,  $NiAl_3$ . Следует также обратить внимание, что в присутствии в шихтах флюсующего компонента – оксида кальция – возможно взаимодействие алюминия с этим компонентом и образование алюминидов кальция. В оксидной – шлаковой фазе возможно образование молибдата кальция, что, вероятно, будет несколько затруднять восстановление молибдена.

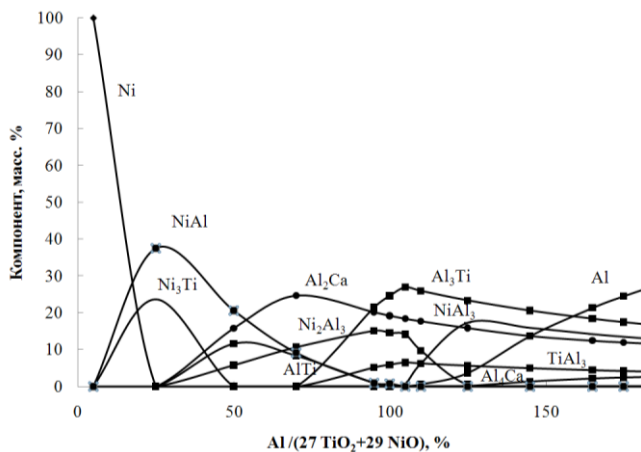


Рис.1. Изменение содержаний компонентов в сплаве от удельного расхода алюминия в смеси  $TiO_2-NiO-Al$  при температуре 1600°C

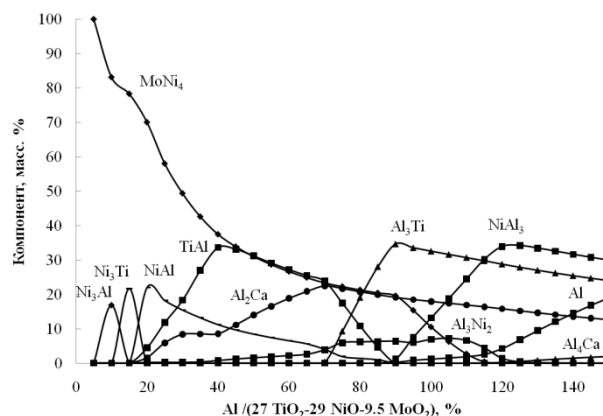


Рис.2. Изменение содержаний компонентов в сплаве от удельного расхода алюминия в смеси  $TiO_2-NiO-MoO_2-Al$  при температуре 1600°C

Таким образом, по результатам термодинамического моделирования установлена последовательность образования интерметаллических соединений. При этом извлечение Ni, Mo и Ti в металлическую фазу составило более 95%.

При протекании металлтермического процесса его реализация будет зависеть от кинетических условий. Для выявления этих особенностей были выполнены дифференциально-термические исследования (ДТА) с применением метода совмещенной сканирующей калориметрии. Для проведения экспериментов ДТА использовался синхронный термоанализатор STA 449F3 Jupiter (NETZSCH), позволяющий проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Измерения выполнялись в тиглях из  $Al_2O_3$  с крышками в токе аргона. Нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°C осуществлялся со скоростью 5°/мин. Как видно из примеров, представленных на рис.3 и 4, на кривых ДТА выявлены эндотермические эффекты при температурах 659.5-660.8°C, вызванные плавлением алюминия. Экзотермические эффекты с максимумами, видимо, свидетельствовали о частичном окислении

алюминия (увеличение массы образца на кривой *TG* при температурах более 800°C) и активной фазе алюминотермического восстановления металлов с образованием интерметаллидов. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов ДТА, выполненный на дифрактометре XRD7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением, показал, что при алюминотермическом взаимодействии в системе  $TiO_2$ -NiO-Al обнаруженный экзотермический максимум (1306.3°C) соответствует образованию конгруэнтного соединения  $Al_3Ni_2$ . Частичная замена в шихте оксида никеля на  $MoO_3$  (рис.4) способствовала образованию тройного интерметаллида  $Al_6MoTi$  при заметно меньшей температуре 995.8°C.

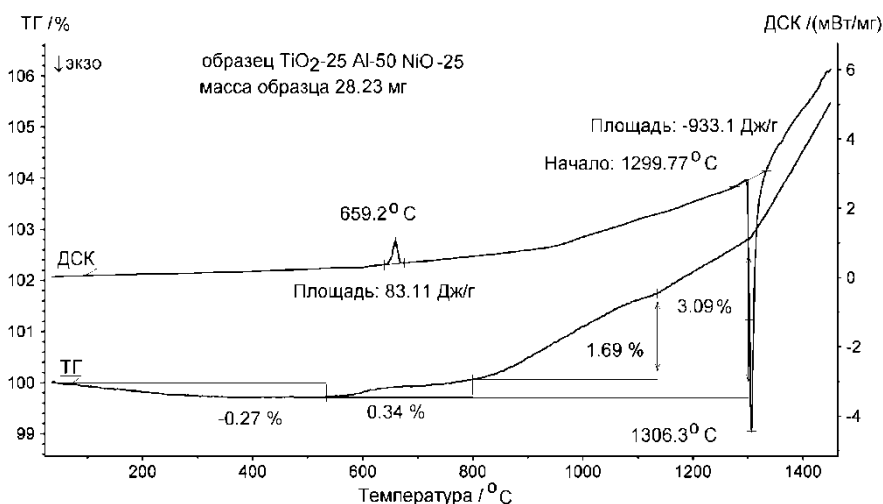


Рис.3. Кривые *TG* и *ДСК* при нагреве шихты  $TiO_2$ -NiO-Al со скоростью 5%/мин в среде аргона

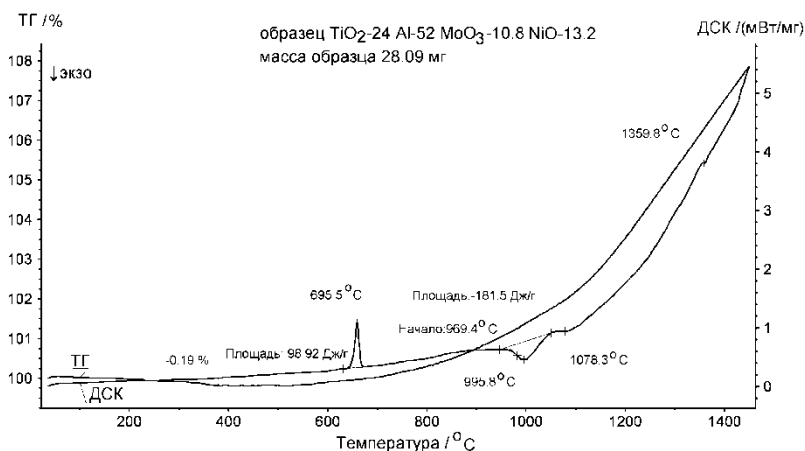


Рис.4. Кривые *TG* и *ДСК* при нагреве шихты  $TiO_2$ -NiO $MoO_3$ -Al со скоростью 5%/мин в среде аргона

Таким образом, использование методов компьютерного термодинамического моделирования, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа позволило установить, что на начальной стадии процесса алюминотермического восстановления в системе  $TiO_2$ -NiO- $MoO_3$ -Al происходит образование тройного интерметаллического соединения  $Al_6MoTi$ , а затем формируются алюминиды никеля и титана. Изложенные в настоящей работе результаты по особенностям образования интерметаллидов при восстановлении титана, никеля и молибдена были в дальнейшем использованы и подтверждены при осуществлении металлтермических плавок в электропечах [10, 11] с получением алюминиевых сплавов, содержащих 50-60% Ti. Моделирование металлтермического процесса характеризовалось хорошим разделением металлической и шлаковой фаз, извлечением Ti, Ni и Mo в металл более 90%, образованием сплавов с низкими концентрациями кислорода и показало перспективность такого подхода в технологии металлтермического получения алюминий-титановых сплавов.

Выполненные расчеты и эксперименты проводились на оборудовании ЦКП "УРАЛ-М" ИМЕТ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2014-0007 и при финансовой поддержке РФФИ по проекту 13-08-12111 офи\_м

## Литература

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002. 376 с.
2. Мурач Н.Н., Лисиенко В.Т. Аллюминотермия титана. М.: ЦНИИцветмет, 1958. 52 с.
3. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784 с.
4. Пат. 2485194 Рос. Федерация, МПК С22С1/02. Способ получения титано-алюминиевого сплава из оксидного титансодержащего материала / Красиков С.А., Надольский А.Л., Ситникова О.А., Пономаренко А.А.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). № 2012104968; заявл. 13.02.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.
5. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006. 448 p.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Гос. научно-техническое изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962. Т 1. 608 с.
7. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
8. Исследование кинетических закономерностей аллюминотермического восстановления окислов металлов / В.И. Мусихин, Ю.Л. Плинер, Б.И. Сергин и др. // Металлотермия: сб. тр. Ключевского завода ферросплавов. 1967. С. 42-50.
9. Плинер Ю.Л. Влияние вязкости шлакового расплава на протекание аллюминотермического процесса // Металлотермия: сб. тр. Ключевского завода ферросплавов. 1967. С. 67-73.
10. Металлотермическое получение сплавов алюминий – титан – никель для технологии плазменных покрытий / С.А. Красиков, С.А. Ильиных, О.А. Ситникова, А.А. Пономаренко, С.В. Жидовинова, В.П. Ченцов // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 448-451.
11. Металлотермическое получение сплавов титан – алюминий в контролируемых температурных условиях / С.А. Красиков, А.Л. Надольский, А.А. Пономаренко, О.А. Ситникова, С.В. Жидовинова // Цветные металлы. 2012. № 6. С. 68-71.

## Сведения об авторах

### **Красиков Сергей Анатольевич,**

д.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, sankr@mail.ru

### **Агафонов Сергей Николаевич,**

к.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, agafonovs@yandex.ru

### **Пичкалева Ольга Александровна,**

к.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, pichkaleva.o@gmail.com

### **Пономаренко Артем Александрович,**

Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, naglec301188@mail.ru

### **Ведмидь Лариса Борисовна,**

к.х.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, elarisa100@mail.ru

### **Жидовинова Светлана Васильевна,**

к.х.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, zhysv@yandex.ru

### **Жилина Екатерина Михайловна,**

Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, ezhilina@bk.ru

### **Гельчинский Борис Рафаилович,**

д.ф.-м.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, brg47@list.ru

### **Krasikov Sergey Anatolyevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, sankr@mail.ru

### **Agafonov Sergey Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, agafonovS@yandex.ru

### **Pichkaleva Olga Aleksandrovna,**

PhD (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pichkaleva.o@gmail.com

### **Ponomarenko Artem Aleksandrovich,**

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, naglec301188@mail.ru

### **Vedmid Larisa Borisovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, elarisa100@mail.ru

### **Zhidovinova Svetlana Vasilyevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, zhysv@yandex.ru

### **Zhilina Ekaterina Mihailovna,**

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, ezhilina@bk.ru

### **Gelchinski Boris Rafailovich,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, brg47@list.ru

## ОПЫТ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ НА ФГУП «АТОМФЛОТ»

*М.В. Маслова<sup>1</sup>, И.В. Сафонова<sup>2</sup>, Л.Г. Герасимова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты, Россия*

<sup>2</sup>*ФГУП «Атомфлот», Мурманск, Россия*

### Аннотация

Рассмотрены вопросы утилизации жидких радиоактивных отходов на предприятии ФГУП «Атомфлот». Приведены данные опытных и опытно-промышленных испытаний неорганического сорбента на основе фосфата титана по дезактивации ЖРО от радионуклидов цезия и стронция. Показана высокая эффективность работы композиционного фосфата титана в одностадийном режиме, что позволяет перейти к коллективному извлечению радионуклидов в системе переработки ЖРО ФГУП «Атомфлот».

### Ключевые слова:

*жидкие радиоактивные отходы, неорганические сорбенты, композиционный фосфат титана.*

## EXPERIENCE OF RADIOACTIVE WASTE UTILIZATION AT THE FSUE "ATOMFLOT"

*M.V. Maslova<sup>1</sup>, I.V. Safonova<sup>2</sup>, L.G. Gerasimova<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia.*

<sup>2</sup>*FSUE "Atomflot", Murmansk, Russia*

### Abstract

This paper demonstrated the problems of liquid radioactive waste utilization at the enterprise "Atomflot". The data of experimental and pilot tests of inorganic sorbent based on titanium phosphate for cleaning the LRW from cesium and strontium radionuclides, are represented. It is shown that the titanium phosphate has the high efficiency in a one-step mode, which allows to go to the bulk recovery of radionuclides out of LRW at the FSUE "Atomflot".

### Keywords:

*radioactive waste, inorganic ion-exchanger, titanium phosphate.*

Проблема обращения с отходами и их переработка вызывает повышенный интерес в связи с их потенциальной опасностью для экосферы. Современные тенденции обращения с радиоактивными отходами направлены на минимизацию объемов радиоактивных отходов путем их концентрирования и компактирования. Исследования проводятся в разных направлениях, которые в основном сводятся к упариванию растворов, включающих радионуклиды, фракционированию отходов с последующей отдельной фиксацией компонентов, селективному выделению радиоизотопов с целью перевода основного объема раствора в категорию низкоактивных отходов. Серьезной проблемой является необходимость минимизации отходов различных категорий, их компактирование и фиксация на матрицах, подходящих для захоронения. Известны экстракционные, экстракционно-хроматографические методы, а также выделение на неорганических сорбентах. Особо токсичными являются долгоживущие актиниды, а также стронций-90 и цезий-137, образующиеся в радиохимических процессах. Высокая миграционная способность радионуклидов ведет к быстрому распространению их в природных водных средах.

Основными источниками образования РАО на Кольском полуострове являются Кольская АЭС, атомный подводный и ледокольный флот. С началом массовой утилизации атомных подводных лодок (1999 г) количество РАО резко возросло. По данным Росатома, на сегодняшний день на Северном флоте накоплено более 10000 м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов общей активностью 256 Ки, из них 73% составляют низкоактивные отходы [1]. К ним относятся контурные воды судовых атомных реакторов, дезактивационные и промывные воды, образующиеся при санобработке спецодежды. При эксплуатации одной ядерной энергетической установки образуется 30 м<sup>3</sup> ЖРО/год при суммарной активности 0.15 Ки. Перспективным вариантом их утилизации является ионообменная сорбция, позволяющая реально сократить объемы ЖРО до тысячи раз [2].

Основное количество ЖРО Северного морского флота сосредоточено в хранилищах губы Андреевой и Гремихи. В Андреевой губе накоплено 2500 м<sup>3</sup>, в Гремихе – 2000 м<sup>3</sup> ЖРО [2]. Все хранилища находятся в крайне неудовлетворительном состоянии, и во избежание аварийных ситуаций требуется скорейшая переработка отходов. На сегодняшний день в области действуют несколько установок по переработке ЖРО, но их мощности недостаточны. Единственная действующая стационарная установка по переработке ЖРО находится у ФГУП «Атомфлот».

ЖРО, поступающие на переработку в «Атомфлот», относятся к низкоактивным отходам и образуются в результате следующих технологических операций: переагрузка ионообменных материалов I контура;

перезагрузка ядерного топлива с последующей промывкой реактора; операции по хранению ОЯТ и комплекс работ по обращению с ним; дезактивация оборудования и помещений; бытовые воды спецканализации, образующиеся при санитарной обработке персонала и спецодежды.

Радиоактивный состав ЖРО представляет собой по продуктам коррозии Mn-54 и Co-60, по продуктам деления Cs-137 и Sr-90. Химический состав воды, поступающей на дезактивацию, содержит взвеси, ПАВ, оксалаты, Трилон-Б и анионы. Значения pH в зависимости от типа поступающей воды колеблются от 2 до 12. Сложный состав воды требует ступенчатой очистки. На предварительной стадии осуществляется нормализация состава ЖРО, которая включает в себя осаждение твердой фазы (в том числе соосаждение радионуклидов при коагуляции нефилтруемой взвеси), отстаивание, фильтрация, а также умягчение воды для солевых вод. ЖРО после предочистки подаются на колонны с неорганическим сорбентом с расходом около 0.4 м<sup>3</sup>/ч. На I (основной) стадии сорбционной очистки происходит снижение концентрации Cs-137 и Sr-90, дающих основной вклад в удельную активность исходных ЖРО до значений порядка 10<sup>-8</sup> Ки/л. В зависимости от выработанного ресурса и состава вод количество колонн может варьироваться. Сорбция осуществляется в циклическом режиме, после выхода на режим производится переключение на II стадию очистки, где производится доочистка вод до нормативного содержания радионуклидов, накопления очищенных вод в контрольном баке и их слив через систему биологической очистки в хозяйственно-фекальную канализацию и далее в Кольский залив. При неудовлетворительном качестве очистки по результатам анализа проб производится подключение дополнительной колонны с сорбентом или замена одной из загрузок. При этом объем кондиционированных ТРО составляет около 3% от количества исходных ЖРО.

Большие объемы ЖРО, образующихся на предприятии, ведут к образованию значительного количества вторичных РАО (в виде пульпы и отработанных сорбентов), передаваемых на захоронение. Это требует усовершенствования системы очистки с целью минимизации отходов. Так, например, применение баромембранных методов успешно зарекомендовало себя в технологических процессах очистки различных водных сред. Однако в области обращения с жидкими радиоактивными отходами включение в схему мембранных фильтрующих элементов приводит к образованию радиоактивных концентратов. Так как подобные системы исключают саму возможность отвода солей в гидросферу (в отличие, например, от опреснительных установок), накопление концентратов с означенными параметрами приводит к проблемам с его последующей переработкой. Поэтому основная роль дезактивации ЖРО должна передаваться сорбентам.

К основным требованиям, предъявляемым к новым сорбционным материалам, относятся: высокая эффективность извлечения радионуклидов; селективность, главным образом к долгоживущим Cs и Sr, их химическая, механическая и радиационная устойчивость, а также доступность и невысокая стоимость материала.

Эффективность извлечения радионуклидов зависит от селективности сорбентов в присутствии других компонентов, содержащихся в водных средах. Селективные свойства сорбционных материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп. Большое значение для сорбционного извлечения имеет также состояние радионуклидов в водной среде, а также природа и концентрация солей других элементов.

Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость извлечения веществ. Кинетические характеристики определяются природой сорбционного материала и формой его использования (гранулированная, мелкодисперсная, волокнистая и т.п.). При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, радиохимическую), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того, необходимо учитывать возможность дальнейшей переработки или длительного хранения сорбционного материала.

В последнее время для переработки ЖРО все большее применение находят неорганические сорбционные материалы, имеющие определенные преимущества по сравнению органическими смолами. Они характеризуются высокими значениями обменной емкости и кинетики обмена, превосходят органические смолы по химической и радиационной стабильности, имеют хорошую совместимость с матрицами для захоронения, многие имеют невысокую стоимость. Для синтетических неорганических материалов возможно получение высокоселективных сорбентов за счет модифицирования химического состава или структуры.

Однократное использование сорбента отвечает и сложившимся к настоящему времени взглядам на обеспечения максимальной безопасности процесса переработки ЖРО. Безопасность «вечной» изоляции отработанных сорбентов как вторичных РАО может быть обеспечена только неизменностью основных физико-химических свойств отработанных материалов при долговременном воздействии температуры ионизирующего излучения, определяемой поглощением энергии радиоактивного распада. С точки зрения устойчивости к этим факторам неорганические ионообменные сорбенты находятся вне конкуренции.

Для переработки низкоактивных ЖРО, поступающих на предприятие, нашли свое применение сорбенты марки НЖС и ЦМП, выпускаемые опытными партиями на НПО «ИТЭМ» (г.Москва). Это ферроцианидные продукты на силикагеле и цеолиты. НЖС селективен к радионуклидам цезия, а ЦМП к радионуклидам стронция. Коэффициент очистки растворов при солесодержании до 1 г/л для НЖС составляет более 100 за одну степень, для ЦМП – 50-100. Основной недостаток использования НЖС – пептизация (разрушение) носителя при длительном контакте с водными средами. Нерегулярность состава ЦМП, поступающего на эксплуатацию, приводит к сбоям в работе системы очистки, что вызывает необходимость поиска новых сорбентов.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН был разработан сорбент на основе фосфата титана, который производился на установке ОАО «Апатит». Испытания проводились на модельных растворах, имитирующих дезактивирующие растворы (солевые растворы, фоновый раствор хлорид натрия) и воды бассейнов хранения отработанного ядерного топлива (низкосолевые растворы). Состав растворов приведен в табл.1.

**Таблица 1.** Состав модельных ЖРО ФГУП «Атомфлот»

Показатель	Дезактивирующие растворы	Вода бассейнов хранения ОЯТ
Сухой остаток, г/л	3.4	0.4-0.5
Оксалат-ион, г/л	0.1	–
Трилон-Б, мг/л	80	–
ПАВ анионоактивные, мг/л	4.5	–
pH	8.3-8.8	8.4
Cs-137, кБк/кг, средний	12	11
Sr-90, кБк/кг, средний	4	4

Скорость пропускания раствора составляла 3-5 кол. об/ч. Измерения активности фильтрата после сорбции Cs-137 проводились гамма-спектрометрическим методом на анализаторе с полупроводниковым детектором, Sr-90 – радиохимическим определением с радиометрическим окончанием. В результате проведения испытаний было очищено 12000 колоночных объемов вод бассейнов хранения ОЯТ и 10000 колоночных объемов солевых вод, при этом полная обменная емкость сорбента достигнута не была. Коэффициенты очистки солевых растворов от радиоизотопов стронция составили 200 при очистке до 4000 колоночных объемов. При очистке малосолевых растворов коэффициент очистки за одну ступень составил 300 при очистке до 7000 колоночных объемов. Доочистка растворов на второй стадии позволяла достичь требуемых значений ПДК по радиоизотомам. Видимого разрушения сорбента и повышения гидравлического сопротивления материала при проведении испытаний отмечено не было. Проведенные испытания показали удовлетворительную степень очистки даже для сложных по составу дезактивирующих растворов

Также была испытана средняя проба гранулированного TiPSi сорбента, полученного в опытно-промышленных условиях на реальных ЖРО, поступающих на переработку в ФГУП «Атомфлот». Растворы ЖРО представляли собой дренажные контурные воды судов АТО. В ходе испытаний по их дезактивации было переработано 2000 колоночных объемов раствора с pH 7.9, солесодержанием 2 г/л и удельной радиоактивностью  $1.8-3.9 \cdot 10^3$  Бк/кг. Коэффициенты очистки от Cs<sup>137</sup> и Sr<sup>90</sup> составили 353 и 100 соответственно. В ходе испытаний полная обменная емкость по названным радионуклидам достигнута не была. Сорбционный материал показал высокую химическую и механическую стойкость. Также очистке подвергались воды спецпрачечной (табл.2). Отличительной особенностью таких технологических стоков является повышенное содержание механических взвесей, склонных к образованию псевдоколлоидных и коллоидных растворов, что вызывает серьезные трудности их утилизации. Ни один из применяемых на предприятии сорбентов не очищает ЖРО указанного состава от радиоизотопов стронция.

**Таблица 2.** Состав реальных вод ЖРО ФГУП «Атомфлот»

Показатель	Воды спецпрачечной	Дезактивирующие растворы
Сухой остаток, г/л	1.2	0.6
Перманганатная окисляемость, мг O <sub>2</sub> /л	14	9.5
ПАВ анионоактивные в пересчете на додецилсульфонат, мг/л	4.5	0.1
pH	9.2	7.6
Cs-137, кБк/кг, средний	11	15
Sr-90, кБк/кг, средний	10	4

При использовании TiPSi коэффициент очистки от Sr<sup>90</sup> составил для вод спецпрачечной 200, для дезактивирующих растворов – 100. Видимого разрушения сорбента и повышения гидравлического сопротивления материала при проведении испытаний отмечено не было. Удовлетворительные сорбционные характеристики гранулированного TiPSi позволили провести опытно-промышленные испытания по очистке ЖРО ФГУП «Атомфлот».

В 2011 г. были проведены опытно-промышленные испытания по дезактивации 174 м<sup>3</sup> ЖРО. Дезактивация ЖРО с использованием композиционного сорбента на основе фосфата титана проводилась по типовой методике, принятой на предприятии «Атомфлот». Отличительной особенностью использования данного сорбента являлось то, что после стадии водоподготовки сорбция ЖРО осуществлялась в одностадийном режиме. Исходный состав воды приведен ниже (табл.3).



**Таблица 3.** Исходный состав ЖРО

Показатель	Партия № 1 (86 м <sup>3</sup> )	Партия № 2 (88 м <sup>3</sup> )
pH	4.9	6.7
Солесодержание, г/л	1.8	1.6
<sup>60</sup> Co, Бк/л	6.3 · 10 <sup>5</sup>	4.0 · 10 <sup>2</sup>
<sup>137</sup> Cs, Бк/л	6.7 · 10 <sup>4</sup>	9.6 · 10 <sup>3</sup>
<sup>90</sup> Sr, Ку/л	1.9 · 10 <sup>3</sup>	2.0 · 10 <sup>4</sup>

Загрузка колонны гранулами сорбента составляла 400 л. Процесс вели в режиме нисходящего потока, скорость пропускания составляла 0.3-0.4 м<sup>3</sup>/ч. Анализ воды после дезактивации приведен в табл.4.

**Таблица 4.** Анализ воды после очистки ЖРО

Показатель	Партия №1	Партия №2
Co <sup>60</sup> , Ку/л	13.6	Не обнаружен
Cs <sup>137</sup> , Ку/л	14.8	8.1
Sr <sup>90</sup> , Ку/л	18.5	3.7

Согласно санитарным правилам обращения с РАО 2002 (СПОРО-2002), очищенная вода не превышает допустимые нормы на сброс воды.

Суммарная активность на сорбенте после очистки 174 м<sup>3</sup> ЖРО составляет 3.4 · 10<sup>8</sup> Бк, удельная активность – 8.5 · 10<sup>5</sup> Бк/л. Полученные данные по активности сорбционного материала свидетельствуют о возможности его дальнейшей работы в режиме дезактивации ЖРО.

Следует отметить, что испытания показали высокую эффективность работы кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента, что позволяет говорить о перспективности его использования для очистки от радионуклидов Cs<sup>137</sup> и Sr<sup>90</sup> в одностадийном режиме в системе переработки ЖРО ФГУП «Атомфлот». Новые пути совершенствования переработки ЖРО должны привести как к повышению экономической эффективности, так и минимизации отходов, передаваемых на захоронение.

#### Литература

1. Смирнов И.В. Обращение с РАО в России: современное состояние, перспективы и радиохимические задачи // Тезисы 7-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012». Димитровград, 2012. С. 289.
2. Атомная Арктика: проблемы и решения // Bellona Foundation. 2001. N 3.

#### Сведения об авторах

**Маслова Марина Валентиновна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, maslova@chemy.kolasc.net.ru

**Сафонова Ирина Владимировна,**

к.т.н., ФГУП «Атомфлот», г. Мурманск

**Герасимова Лидия Георгиевна,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

**Maslova Marina Valentinovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslova@chemy.kolasc.net.ru

**Safonova Irina Vladimirovna,**

PhD (Engineering), FSUE “Atomflot”, Murmansk, Russia

**Gerasimova Lidia Georgievna,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*М.В. Маслова<sup>1</sup>, Л.Г. Герасимова<sup>1</sup>, Д. Русанова<sup>2</sup>, О. Анзуткин<sup>2</sup>, С. Сандстрём<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева*

*Кольского научного центра, Апатиты, Россия*

<sup>2</sup>*Кафедра химии, Факультет химических технологий и наук о Земле, Технический университет, Лулео, Швеция*

<sup>3</sup>*«Болиден Минерал АБ», Шелефтео, Швеция*

### Аннотация

Показана возможность использования эффективного сорбента на основе аморфного фосфата титана для очистки сточных вод горно-обогатительных производств. Представлены данные о структуре и свойствах сорбента, показаны результаты испытаний на реальных объектах.

### Ключевые слова:

*неорганические ионообменные материалы, фосфат титана, сорбция, промышленные сточные воды.*

## ION-EXCHANGE MATERIAL ON THE BASIS OF TITANIUM PHOSPHATE FOR WASTE WATER TREATMENT

*M.V. Maslova<sup>1</sup>, L.G. Gerasimova<sup>1</sup>, D. Rusanova<sup>2</sup>, O. Antzutkin<sup>2</sup>, S. Sandstrom<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>2</sup>*Division of Chemistry, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden*

<sup>3</sup>*Boliden Mineral AB, Skelleftea, Sweden*

### Abstract

The paper describes a novel class of cheap and efficient amorphous titanium-phosphate ion-exchangers for purification of waste and process waters in order to minimize the burden of mining companies on nature and to decrease the risk of eluted toxic metal ions and complexes for wild life and human health. The detailed information about new adsorbent materials based on titanium phosphate i.e. the structure and properties as well as the sorption performance on process waters discharged by industries to natural reservoirs, is shown.

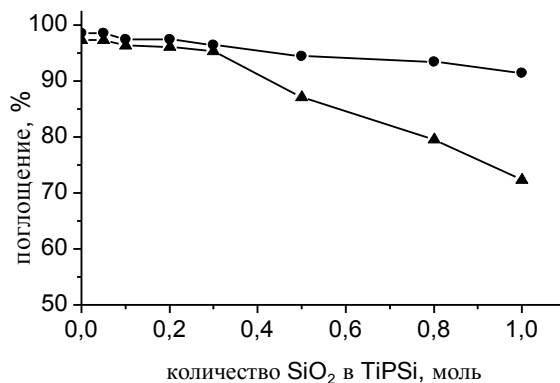
### Keywords:

*ion-exchange inorganic materials, titanium phosphate, ion-exchange process, waste water treatment.*

Горноперерабатывающие предприятия являются источниками жидких стоков, содержащих значительное количество тяжелых цветных и токсичных металлов. По степени токсичности и отрицательного влияния на жизнедеятельность тяжелые металлы располагаются в ряд: Ag, Hg, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be > Mn, Zn, Ni, Fe, Cr > Sr > Cs, Al [1]. Вредные химические элементы, попадая в водоемы, ухудшают их санитарное состояние и вызывают необходимость специальной очистки воды перед ее использованием для хозяйственно-питьевых и промышленных целей. Традиционные методы очистки воды, такие как осаждение, отстаивание, коагуляция, флотация, не позволяют снизить концентрации ионов металлов до ПДК, и качество очищенной воды остается ниже природного уровня. Тем не менее недостаточно очищенную воду сбрасывают в водоемы, рассчитывая на эффект разведения сточных вод и способность водоема к самоочищению. Именно это обстоятельство является одной из главных причин загрязнения водных источников. Поэтому в настоящее время наблюдается тенденция к отказу от разбавления сточных вод, что требует введения в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки, позволяющим добиться требуемой степени чистоты без внесения дополнительного количества реагентов. При дополнительном оснащении очистных сооружений установками ионного обмена качество сточной воды может быть повышено до природного уровня или более высокого, соответствующего качеству подготовленной воды. В первом случае вода может быть сброшена в водоем, во-втором – повторно употреблена для хозяйственных целей. Эта перспективная общепризнанная схема водоснабжения наиболее полно отвечает требованиям рационального использования и охраны водных ресурсов. Сорбционные материалы должны быть дешевыми и обладать высокой механической прочностью, поскольку часто срок их службы исчисляется несколькими годами. В последнее время для очистки различных типов загрязненных вод все большее применение находят неорганические сорбенты, имеющие определенные преимущества перед органическими смолами и природными сорбентами. Одним из таких сорбентов является композиционный ионообменный материал на основе фосфата титана. Ранее проведенные исследования показали, что он может практически полностью связать ионы металлов из растворов с концентрациями порядка

несколько миллиграммов на литр и способен очистить сточные воды до требуемых значений ПДК. При использовании композиционного титанофосфатного сорбента по сравнению с природными достигаются стабильные результаты по очистке жидких стоков, а возможность регенерации позволяет увеличить срок его эксплуатации.

При изучении влияния кремния на состав и структуру титанофосфатного сорбента было обнаружено [2], что кремниевая составляющая не оказывает влияния на сорбционную активность материалов по отношению к иону цезия, в то время как поглощение стронция и катионов цветных металлов зависит от наличия кремния в материале (рис.).



Сорбция Cs<sup>+</sup> (●) и Sr<sup>2+</sup> (▲) композиционным фосфатом титана из водных растворов хлоридов металла. Концентрация металла в растворе 0,4 г/л, Т:Ж=1:200

Это обусловлено диффузионными затруднениями прохождения более гидратированных ионов указанных элементов в матрицу сорбента. Кремнегель, распределяясь в титанофосфатной матрице, способствует уплотнению ее структуры, что затрудняет проникновение катионов с большой гидратной оболочкой из раствора внутрь ионита, а малогидратированный катион цезия сорбируется без препятствий. Интерес представляет различное поведение ионов кобальта и никеля при сорбции на таких материалах, поскольку существует проблема разделения этих элементов при очистке технологических растворов ЖРО. Ион Ni<sup>2+</sup> имеет меньший ионный радиус (0,69Å) по сравнению с Co<sup>2+</sup> (0,74Å), и, соответственно, он более гидратирован. Эта зависимость характерна для сорбции названных элементов на фосфате титана. В случае композиционного сорбента имеет место инверсия ряда, что связано с наличием активных центров на поверхности гидратированного кремнезема.

При изучении химической устойчивости фосфата титана в растворах различного состава для определения оптимальных режимов его эксплуатации было установлено [3], что область практического использования ионита лежит в интервале pH 3-11. Средняя скорость гидролиза для ионита, находящегося в контакте с водными растворами в интервале pH 3-11, составляет  $6 \cdot 10^{-2}$  мг·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, в случае контакта с солевой средой этот показатель в выбранной области pH составляет  $1 \cdot 10^{-3}$  мг·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Поскольку сорбенты достаточно дорогие материалы, их использование в обороте (после предварительной регенерации) значительно удешевляет процесс сорбции. Исследования показали, что гранулированный фосфат титана может длительное время использоваться в режиме сорбция – десорбция. Наблюдаемое разрушение материала происходит медленно и не является катастрофическим. Десорбция сорбента растворами разбавленных минеральных кислот (1М) ведет к образованию растворимых титанисульфатных соединений, что сопровождается внутренней перестройкой структурной матрицы сорбента с повышением содержания в нем активных функциональных групп. Степень разрушения сорбента, судя по содержанию в кислом растворе титана(IV) для соляной, азотной и серной кислот, практически одинакова. Поэтому выбор кислоты должен определяться регенерационной способностью ее по отношению к конкретному иону. Проверена возможность утилизации отработанных сорбентов. Показано, что при прокаливании отработанного сорбента, содержащиеся в нем токсичные элементы взаимодействуют с титаном(IV) с образованием нерастворимых титанатов. Продукты прокаливания могут храниться в отвалах без нанесения вреда окружающей среде. В случае утилизации сорбентов, насыщенных ионами цветных металлов, они могут использоваться в качестве наполнителей в составе различных материалов.

При изучении зависимости сорбционной способности ионита от его состава были составлены следующие сорбционные ряды:

для фосфата титана Cs<sup>(I)</sup> > Sr<sup>(II)</sup> > Fe<sup>(III)</sup> > Cu<sup>(II)</sup> > Co<sup>(II)</sup> > Ni<sup>(II)</sup> > Zn<sup>(II)</sup> > Cr<sup>(III)</sup> > Mg<sup>(II)</sup> > Ca<sup>(II)</sup>,  
 для композиционного сорбента Cs<sup>(I)</sup> > Sr<sup>(II)</sup> > Cu<sup>(II)</sup> > Fe<sup>(III)</sup> = Ni<sup>(II)</sup> > Co<sup>(II)</sup> > Zn<sup>(II)</sup> = Cr<sup>(III)</sup> > Mg<sup>(II)</sup> > Ca<sup>(II)</sup>.

Предлагаемые ряды селективности для переходных металлов не коррелируются с последовательностью изменения кристаллохимических радиусов ионов. Известно, что сродство ионита к иону металла наиболее сильно проявляется в том случае, когда активные группы ионита образуют прочные комплексы с противоионами. Поэтому катионы железа(III), имеющие наименьший ионный радиус и, следовательно, наибольшую гидратную оболочку, должны обладать наименьшей сорбционной способностью. Однако за счет образования прочной координационной связи сорбируемого иона с кислородом, входящим в структуру

сорбента (Ti=O), сорбция ионов железа(III) увеличивается. У иона хрома(III), имеющего развитую гидратную оболочку, способность проникать в поры сорбента самая низкая и ионный обмен протекает в основном за счет активных групп, сосредоточенных на поверхности сорбента.

Проведенные исследования позволили обосновать возможность использования композиционного фосфата титана для очистки сточных вод.

Испытания TiPSi на демонстрационной лабораторной установке показали, что при пропускании более 2000 м<sup>3</sup> очищаемой воды не отмечено снижения производительности фильтра, что свидетельствует о высокой механической прочности сорбента. Результаты испытаний сорбционного материала в качестве фильтра-гарантера представлены в табл.

Очистка технологических растворов с использованием TiPSi

Состав исходных растворов, мг/л	На входе в установку, мг/л	На входе в фильтр-гарантер, мг/л	На выходе из фильтра, мг/л
pH	6.5-8.5	6.36	6.36
Солесодержание	2500-10000	2500-10000	2500-10000
Нефтепродукты	0.36-0.89	<0.006	<0.002
Фосфаты	6.0-12.0	<0.02	<0.02
Медь	0.02-1.2	<0.005	<0.002
Кадмий	5.0-10.0	0.01	<0.002
Марганец	1.5-5.5	0.004	<0.002
Железо	0.39-0.50	0.032	<0.005
Никель	2.5-7.5	0.021	<0.005
Цинк	5.0-20.0	0.02	<0.005

Испытания на реальных объектах были проведены в Швеции, Skelleftehamn. Север Швеции относится к региону, где сосредоточена основная горноперерабатывающая отрасль страны. Сточные воды таких предприятий содержат значительное количество вредных примесей, превышающих ПДК в десятки раз. Компания «New Boliden AB», занимающаяся химической переработкой полиминеральных руд, сбрасывает 5000 м<sup>3</sup> сточных вод/сут, которые содержат 750 г кальция, 4,25 г цинка, 2,7 г железа и столько же марганца, 850 мг алюминия, 800 мг стронция, более 300 мг никеля, кобальта и меди, 143 мг молибдена, 70 мг свинца, а также мышьяк и кадмий, превышающие нормативы ПДК. Осадительные методы, например известкование стоков, не позволяет достичь требуемых показателей по основным контролируемым элементам. В частности, нормативные показатели для сброса воды в водоемы составляют: 50 мкг/л по As, 1 мкг/л по Cd, 15 мкг/л по Cu и Cr, 5 мкг/л по Pb и 150 мкг/л по Zn. Практика работы систем очистки промышленных сточных вод показывает, что многие примеси не извлекаются из воды механически, не удаляются такими традиционными методами водоочистки, как нейтрализация и отстаивание. Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Поскольку промышленные сточные воды имеют достаточно сложный состав, то селективность сорбента по наиболее токсичным элементам будет определяющим фактором целесообразности его применения. Испытания проводились в лабораторных условиях в динамическом режиме. Объектом исследований служила сточная вода горно-обогатительного предприятия до известкования (проба № 1) и вода после известкования из отстойника перед сбросом в реку (проба № 2). В результате проведенных испытаний было очищено 1000 колоночных объемов воды, полная емкость сорбента достигнута не была, поскольку проскока ни по одному из анализируемых элементов не отмечено. Полученные данные свидетельствуют, что сорбент позволяет очистить воду до требуемых норм. Качество воды на выходе соответствует уровню природной воды.

Судя по полученным результатам, катионы жесткости вначале поглощаются сорбентом, а затем вытесняются элементами, способными образовывать более прочные связи с фосфатными группами. Концентрация основных контролируемых предприятием элементов на выходе из колонны была в десятки раз ниже ПДК. Дальнейшая работа может быть направлена на более детальную проработку сорбционной способности данного материала, в частности, изучение кинетики сорбции по основным элементам, отработку динамического режима сорбции с выходом на полную динамическую обменную емкость. Новые данные позволят определить целесообразность использования фосфата титана для очистки сточных вод горно-обогатительного предприятия.

#### Литература

1. Environmental health criteria 134 / World Health Organization. Geneva, 1992. 280 p.
2. Synthesis, characterization and sorption properties of amorphous titanium phosphate and silica-modified titanium phosphates / M.V. Maslova, D. Rusanova, O. Antzutkin, L.G. Gerasimova // Inorganic chemistry. 2008. V. 47, N 23. P.11351-11360.
3. Маслова М.В., Герасимова Л.Г. Изучение химической устойчивости ионита на основе фосфата титана // Химическая технология. 2008. № 7. С. 307-311.

## Сведения об авторах

### **Маслова Марина Валентиновна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, maslova@chemy.kolasc.net.ru

### **Герасимова Лидия Георгиевна,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### **Русанова Даниэла,**

к.т.н., Технический университет, Лулео, Швеция

### **Анзуткин Олег,**

Технический университет, Лулео, Швеция

### **Сандстрем Стефан,**

к.т.н., «Болиден Минерал АБ», Шелефтео, Швеция

### **Maslova Marina Valentinovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslova@chemy.kolasc.net.ru

### **Gerasimova Lidia Georgievna,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

### **Rusanova Daniela,**

PhD (Engineering), Technical University, Luleo, Sweden

### **Anzutkin Oleg,**

Technical University, Luleo, Sweden

### **Sandstrom Staffan,**

PhD (Engineering), Boliden Mineral AB, Skelleftea, Sweden

УДК 546.883'882'865:542.61

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И СУРЬМЫ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Н.В. Мудрук<sup>1</sup>, В.Г. Майоров<sup>1</sup>, Е.Г. Ильин<sup>2</sup>, А.В. Тюремнов<sup>2</sup>, А.И. Николаев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

### **Аннотация**

С использованием метода ЯМР на ядрах <sup>19</sup>F и <sup>121</sup>Sb изучены составы комплексов Sb(V) и Ta(V) в органических и водных растворах до и после экстракции. Полученные данные свидетельствуют о высокой экстракции Sb(V), Ta(V) и подтверждают гидратно-сольватный механизм экстракции Sb(V) и Ta(V). Исследовано влияние концентраций HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отношения объемов органической и водной фаз V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> на распределение Sb и Nb при экстракции трибутилфосфатом. Установлено, что в лучших условиях (HF<sub>своб.</sub> 150 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 г/л, V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> = 0.3:1) извлечение Sb за одну ступень составляет 72% при соэкстракции Nb 25%. Изучена очистка Nb от примеси Sb экстракцией трибутилфосфатом из растворов смеси HF + NH<sub>4</sub>F. Установлено, что при содержании HF + NH<sub>4</sub>F, равном 7-16 М, и концентрации NH<sub>4</sub>F в смеси 30% извлечение Sb практически не изменяется (70-80% за одну ступень), а соэкстракция Nb резко уменьшается до значений менее 0.5%.

### **Ключевые слова:**

ниобий, сурьма, экстракция, трибутилфосфат, фторидно-серноокислые растворы, фторидно-аммонийные растворы.

## **THE REGULARITIES OF EXTRACTION AND SEPARATION OF TANTALUM, NIOBIUM AND ANTIMONY FROM FLUORIDE SOLUTIONS**

**N.V. Mudruk<sup>1</sup>, V.G. Mayorov<sup>1</sup>, E.G. Ilyin<sup>2</sup>, A.V. Tyuremnov<sup>2</sup>, A.I. Nikolaev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

## Abstract

Using the method of NMR spectroscopy complexes of Sb(V) and Ta(V) in the organic and aqueous solutions before and after extraction were studied. These data indicate a high extraction of Sb(V), Ta(V) and confirm hydrate-solvate extraction mechanism of Sb(V) and Ta(V). The influence of the concentration of HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the volume ratio of the organic and aqueous phases  $V_o:V_a$  on the distribution of Sb and Nb in the extraction with tributylphosphate, was investigated. It has been established that the best conditions (HF free 150 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 g/l,  $V_o:V_a = 0.3:1$ ) recovering Sb per step is 72% with 25% of Nb. The purifying Nb from impurity of Sb from solution mixture HF + NH<sub>4</sub>F, was studied. It was found that extraction of Sb was not practically changed (70-80% per step) and Nb coextraction sharply decreased to less than 0.5% when the content of HF + NH<sub>4</sub>F was equal to 7-16M and the concentration of NH<sub>4</sub>F in a mixture was 30%.

## Keywords:

*niobium, antimony, extraction, tributyl phosphate, fluoride-sulfuric acid solutions, ammonium fluoride solutions.*

Для получения чистых соединений ниобия из фторидных растворов, образующихся при переработке ниобийсодержащего сырья, широко используется жидкостная экстракция [1]. Однако, несмотря на высокую селективность экстракции фторидов ниобия, присутствующие примесные элементы, в том числе сурьма, мышьяк, висмут, затрудняют получение чистых целевых продуктов. Присутствие в соединениях ниобия примеси сурьмы в количестве более  $1 \cdot 10^{-3}$  мас.% существенно ограничивает использование этих соединений в некоторых областях техники. К примеру, уже при концентрациях примесей на уровне десятых и сотых долей мас. % могут существенно изменяться диэлектрические и оптические свойства кристаллов ниобата и танталата лития [2]. Вследствие этого к высокочистым соединениям ниобия и тантала уже в настоящее время предъявляются высокие требования по содержанию в них примесей и с ростом отраслей применения и появлению новых технологий эти требования будут только возрастать. В настоящий момент суммарное содержание суммы всех примесей в высокочистых оксидах ниобия и тантала не должно превышать 40 ppm.

В работе [3] очистку фторидных растворов Nb и Ta от Sb предлагают проводить до стадии экстракции путем восстановления Sb(+5) до Sb(0). В качестве восстанавливающего агента используют металлические Zn, Fe, Al. Частицы восстанавливающего агента, покрытые осадившейся сурьмой, убирают из раствора путем фильтрации. Метод позволяет снизить содержание Sb(+5) в исходном растворе в 2-5 раз (при варьировании температуры процесса, продолжительности времени контакта восстанавливающего агента с раствором и состава смеси восстанавливающего агента). Относительными недостатками данного способа являются необходимость нагревания раствора до 40-60°C, появление дополнительной стадии фильтрации, а также недостаточное снижение содержания Sb(+5) в конечном растворе ( $0.5-8 \cdot 10^{-2}$  г/л).

Известен способ переработки ниобийсодержащего фторидного раствора с примесью Sb [4], включающий обработку исходного раствора перекисью водорода с переводом Sb в высшую степень окисления (в данной работе в исходных растворах Sb находится как в степени окисления +5, так и в степени окисления +3) и экстракционную обработку с использованием метилизобутилкетона (МИБК) в качестве экстрагента. При этом Sb и соэкстрагирующийся Nb переводят в органическую фазу, а основная часть Nb остается в водной. Далее осуществляют осаждение гидроксида ниобия из водной фазы путем добавления аммиака и прокалывание гидроксида с получением пентаоксида ниобия. Из органической фазы соэкстрагированный ниобий реэкстрагируют водой. Данный процесс характеризуется низким извлечением ниобия в рафинат 43-61% и высокими потерями ниобия 39-57% вследствие его соэкстракции с Sb в органическую фазу.

Комплексообразование металлов в водных и органических растворах в значительной мере определяет эффективность экстракционного метода. Изучение комплексообразующих свойств ниобия и тантала в водных растворах позволяет более эффективно использовать различия этих свойств в экстракционных процессах [1].

Свойства ниобия и тантала определяются положением этих элементов в периодической системе. Ниобий и тантал вместе с ванадием составляют побочную подгруппу пятой группы периодической системы. Элементы главной подгруппы – As, Sb, Bi – образуют с кислородом устойчивые оксиды типа Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пентаоксиды этих элементов неустойчивы и при нагревании легко переходят в Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для ниобия и тантала наиболее характерна степень окисления +5 [5].

В работе [6] сделаны предположения о формах, которые Ta и Nb образуют во фторидных водных растворах, в работах [7] методами ИКС, КРС и ЯМР <sup>19</sup>F изучены условия образования этих форм.

Литературные данные, касающиеся растворимости Sb во фтороводородной кислоте и экстракции Sb из фторидных растворов, практически отсутствуют, а имеющиеся упоминания противоречивы. В растворах HF Sb может существовать в состояниях окисления +3 и +5. Sb(III) экстрагируется в виде нейтральных молекул SbX<sub>3</sub> и в виде комплексных кислот HSbX<sub>4</sub>, Sb(V) – главным образом в виде комплексных кислот. По данным [8], Sb(V) очень плохо экстрагируется из растворов фтороводородной кислоты, гораздо большее значение имеет экстракция Sb(III) из хлоридных растворов. Экстракция Sb(III) из растворов фтористоводородной кислоты изучена только при использовании диэтилового эфира [9]. Эфир извлекает Sb плохо. Так, при экстракции 5 MHF коэффициент ее распределения равен 0.003, а при извлечении из 20 MHF он составляет 0.067.

Как упоминалось, Nb и Ta в кислых фторидных растворах легко образуют одноосновные кислоты HMF<sub>6</sub>, извлекаемые по гидратно-сольватному механизму нейтральными кислородсодержащими экстрагентами. Данные по состоянию Sb в водных фторидных и органических растворах при экстракции из индивидуальных и коллективных (с Ta и Nb) растворов неизвестны. Для получения подобных сведений о состоянии элементов

в растворах наиболее удобен метод ЯМР. С использованием этого метода на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{121}\text{Sb}$  в настоящей работе были исследованы состав и строение фторидных комплексов  $\text{Sb(V)}$  и  $\text{Ta(V)}$  в органической и водной фазах при экстракции ТБФ и ОКЛ.

С помощью метода ЯМР-спектроскопии были идентифицированы формы, в которых  $\text{Ta}$  и  $\text{Sb}$  находятся в водных растворах до и после экстракции, а также в органической – в экстрактах.

В области сигналов фторидных комплексов  $\text{Ta}$  наблюдали широкие накладываются линии в интервале от 40 до -10 м. д., которые были отнесены к обменным сигналам анионов  $[\text{TaF}_6]^-$ ,  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$ . В спектре рафината после экстракции ОКЛ-1, также как и в исходном водном растворе, присутствовали широкие линии в области от 30 до -10 м. д., отнесенные к обменным сигналам анионов  $[\text{TaF}_6]^-$ ,  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$ , однако равновесие смещалось в сторону низших по фтору форм.

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  исходного водного раствора, содержащего фторидные комплексы  $\text{Sb}$  и  $\text{Ta}$ , в области сигналов фторидных комплексов  $\text{Ta}$  (от 40 до -30 м. д.) и фтористого водорода (от -160 до -170 м. д.) резонансные линии практически не проявляются, что связано с протеканием быстрых процессов межмолекулярного обмена ионов фтора. Несмотря на относительно близкие концентрации элементов ( $\text{Sb(V)}$  и  $\text{Ta(V)}$ ) в растворе, обменный сигнал фторидных комплексов  $\text{Ta}$   $[\text{TaF}_6]^-$ ,  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$  был зафиксирован лишь при 100-кратном усилении.

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  экстракта ТБФ из исходного раствора фторидных комплексов  $\text{Ta}$  основным сигналом была узкая линия при 38.80 м. д. от аниона  $[\text{TaF}_6]^-$ .

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторидного раствора  $\text{Sb}$  при 25°C (рис. 1а) в области сигналов фторидных комплексов  $\text{Sb}$  наблюдались малоинтенсивные перекрывающиеся мультиплеты от аниона  $[\text{SbF}_6]^-$ , вследствие спин-спинового взаимодействия ядер шести эквивалентных атомов фтора  $[\text{SbF}_6]^-$  с изотопами  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{123}\text{Sb}$  сурьмы. Накладывающуюся на них интенсивную широкую линию -114 м. д. мы отнесли к основной форме  $\text{Sb}$  в растворе – аниону с меньшим содержанием фтора  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ . Сигнал при -106 м. д. отвечал тетрафторидному аниону  $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ . Линия при 163 м. д. свидетельствовала о присутствии в исходном водном растворе свободной  $\text{HF}$ . При снижении температуры до 20°C, вследствие уменьшения скорости процессов обмена, наблюдали сигналы геометрических цис- и транс-изомеров  $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$  (рис. 1б).

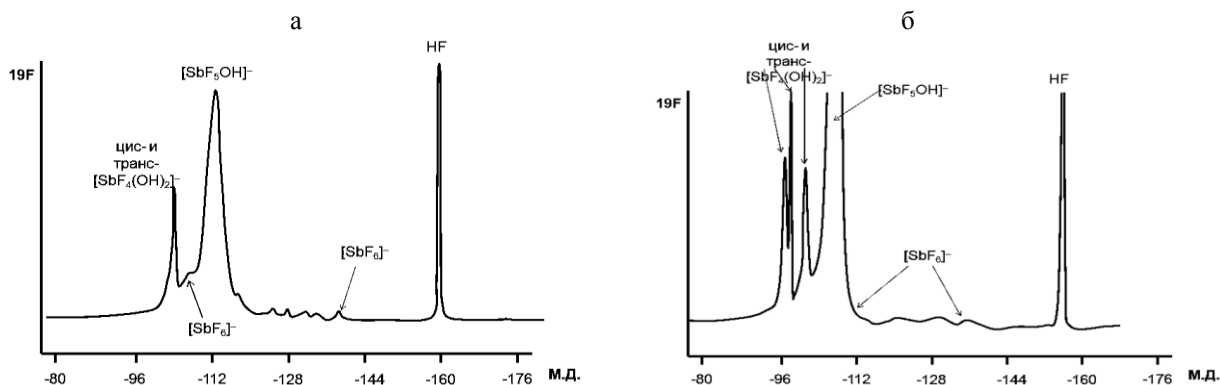


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторидного раствора  $\text{Sb}$  при 25 (а) и 20°C (б)

При повышении концентрации  $\text{HF}$  в водном растворе в спектрах ЯМР наблюдали существенные изменения. Основной формой  $\text{Sb}$  в растворе был анион  $[\text{SbF}_6]^-$ , на сигнал которого в области 114 м. д. накладывается малоинтенсивная линия  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ . В спектре ЯМР  $^{121}\text{Sb}$  этого раствора наблюдали только сигнал симметричного аниона  $[\text{SbF}_6]^-$ , представляющий собой септет в результате спин-спинового взаимодействия центрального иона  $\text{Sb}$  с шестью эквивалентными ионами фтора.

Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  экстракта после экстракции ОКЛ-1 показал, что основной экстрагируемой формой  $\text{Sb}$  является анион  $[\text{SbF}_6]^-$ , которому в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  экстракта при комнатной температуре отвечала широкая линия, не проявляющая тонкой структуры мультиплетов от взаимодействия ядер ионов фтора с ядрами изотопов  $\text{Sb}$   $^{121}\text{Sb}$  и  $^{123}\text{Sb}$ . В органическую фазу извлекалась также  $\text{HF}$ , линию от которой наблюдали в области -170 м. д.

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  рафинатов после двукратной экстракции ОКЛ-1 наблюдали уменьшение относительной концентрации гексафторидного аниона  $[\text{SbF}_6]^-$ , по сравнению с исходным раствором, а относительная интенсивность сигнала, и, следовательно, концентрация  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ , повышалась.

Таким образом, основной формой  $\text{Sb}$ , экстрагируемой октанолом из фторидных водных растворов при 25°C, является анион  $[\text{SbF}_6]^-$  и в незначительной степени гидроксо- и алкоксипентафтороанионы  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$  и  $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$ . При снижении температуры до 20°C можно наблюдать сигналы геометрических цис- и транс-изомеров  $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$ . Основной экстрагируемой ТБФ из фторидных растворов формой  $\text{Sb}$  также является  $[\text{SbF}_6]^-$ . Узкие малоинтенсивные дублеты при -80 и -82 м. д. свидетельствуют о кислотном гидролизе, фторировании экстрагента и образовании  $\text{OPF}(\text{OH})(\text{OBu})$  и  $\text{OPF}(\text{OBu})_2$ .

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  исходного водного раствора, содержащего фторидные комплексы Sb и Ta в области сигналов фторидных комплексов Sb (-104÷-140 м. д.), наблюдали два перекрывающихся мультиплетных сигнала от аниона  $[\text{SbF}_6]^-$  и накладывающуюся на них интенсивная линия при -114.03 м. д., отнесенную к гидроксопентафтороантимонат-иону  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ .

В области сигналов фторидных комплексов Sb основным был широкий сигнал от взаимодействия ядер шести эквивалентных ионов фтора аниона с ядрами изотопов Sb  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{123}\text{Sb}$ . Линия при -114 м. д., по нашему мнению, отвечала переходу в незначительной концентрации в органическую фазу гидроксопентафтороаниона  $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ , а сигнал при -121 м. д. был отнесен к экваториальным атомам фтора алкоксипентафторантимоната  $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$ .

Как можно видеть из спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  экстракта ТБФ раствора, содержащего оба элемента, в органическую фазу Sb переходит главным образом в виде комплексных кислот с анионами  $[\text{SbF}_6]^-$ , Ta – в виде комплексных кислот с анионами  $[\text{TaF}_6]^-$ . В незначительной концентрации в растворе присутствует пентафторокомплекс Sb, который может быть отнесен к  $[\text{SbF}_5\text{OPBu}_3]$  или  $[\text{SbF}_5\text{OP}(\text{O})\text{F}(\text{OBu})]^-$  и которому в спектре ЯМР отвечают дублет и квинтет при -114 и -117 м. д. Дублет при -82 м. д. свидетельствуют о гидролизе и фторировании экстрагента с образованием  $\text{OP}(\text{OH})\text{F}(\text{OBu})$ .

Таким образом, в ходе работы было определено, что сурьма находится в изучаемых растворах в степени окисления +5. Этот факт позволяет проводить дальнейшую экстракцию элементов без корректировки степени окисления Sb в исходном растворе, как это проводилось в работе [4]. Также полученные данные подтверждают, что экстракция Sb и Ta происходит по гидратно-сольватному механизму.

Полученные результаты позволили перейти к стадии извлечения Ta и Nb методом жидкостной экстракции с попутной очисткой от примеси Sb. Было исследовано влияние концентраций HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отношения объемов органической и водной фаз  $V_o:V_v$  на распределение Ta, Nb и Sb при экстракции трибутилфосфатом и ОКЛ-1 из модельных растворов, близких по составу к получаемым при переработке танталитокolumбитов. Было установлено, что извлечение элементов уменьшается в ряду  $\text{Ta} \gg \text{Sb} \geq \text{Nb}$ , найдены условия эффективного отделения Ta от Nb и Sb. При экстракции из растворов состава (г/л)  $50 \text{ Ta}_2\text{O}_5 + 50 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 0.84 \text{ Sb}_2\text{O}_5 + 50 \text{ HF}_{\text{своб.}} + 100 \text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HF}_{\text{своб.}}$  – расчетное содержание HF сверх образования комплексов  $\text{HMeF}_6$ ) извлечение Ta, Nb и Sb за одну ступень составляет для трибутилфосфата ( $V_o:V_v = 0.3:1$ ) 81, 3.5 и 36%, для н-октанола ( $V_o:V_v = 1.5:1$ ) 69, 7.5 и 24% соответственно. Расчет по формуле Кремсера показал, что достаточно 10 ступеней равновесия, чтобы практически полностью извлечь Ta в указанных выше условиях на противоточном экстракционном каскаде. Установлено, что отделению Sb от Nb способствуют рост концентрации  $\text{HF}_{\text{своб.}}$  и снижение значений  $V_o:V_v$  [10].

Для нахождения условий дальнейшего разделения Nb и Sb было исследовано влияние концентраций HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отношения объемов органической и водной фаз  $V_o:V_v$  на распределение Sb и Nb при экстракции трибутилфосфатом. Было установлено, что в лучших условиях ( $\text{HF}_{\text{своб.}}$  150 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 г/л,  $V_o:V_v = 0.3:1$ ) извлечение Sb за одну ступень составляет 72% при соэкстракции Nb 25% [11]. Исследование степеней извлечения Nb и Sb в обширной области концентраций HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отношения объемов органической и водной фаз показало, что, в отличие от Ta, разделение Sb и Nb является более сложной задачей.

Как уже упоминалось выше, Ta, Nb и Sb экстрагируются из фторидных растворов преимущественно в виде кислот  $\text{HMeF}_6$ . Однако  $\text{HNbF}_6$ , в отличие от аналогичных соединений Ta и Sb, легко подвергается гидролизу с образованием практически не экстрагирующихся комплексов типа  $\text{NH}_4\text{NbOF}_4$ . С учетом этого факта дальнейшая работа по отделению Nb от Sb проводилась с корректировкой растворов, поступающих на экстракцию – в растворы вводили добавку  $\text{NH}_4\text{F}$ .

На рисунке 2 представлены данные, характеризующие влияние добавки  $\text{NH}_4\text{F}$  на распределение Sb и Nb. Начальная точка (содержание  $\text{NH}_4\text{F}$  0%) соответствует лучшим условиям очистки Nb от Sb, найденным в работе [11]. Введение всего 10%  $\text{NH}_4\text{F}$  ведет к резкому падению соэкстракции Nb. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  слабо влияет на извлечение Sb, а соэкстракция Nb при добавке  $\text{NH}_4\text{F}$  30, 40 и 50% снижается соответственно до 0.38, 0.10 и 0.03% (эти значения не заметны на рис.2 при принятом масштабе). Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности использованного приема – экстракции из раствора смеси HF +  $\text{NH}_4\text{F}$  – для разделения Sb и Nb.

По-видимому, в изучаемой нами экстракционной системе при введении  $\text{NH}_4\text{F}$  в раствор HF  $\text{HNbF}_6$  подвергается гидролизу и образует неэкстрагирующиеся комплексы, в то время как менее склонная к гидролизу в данных условиях Sb успешно экстрагируется в органическую фазу. Добавление  $\text{NH}_4\text{F}$  ведет к снижению концентрации HF как за счет просто разбавления, так и, в основном, вследствие связывания HF в бифторид-фторид аммония  $\text{HF} \cdot \text{NH}_4\text{F}$  (при содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  50% в смеси практически находится только  $\text{HF} \cdot \text{NH}_4\text{F}$ ), что и ведет к гидролизу  $\text{HNbF}_6$  и падению извлечения Nb. При высоком содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  по той же причине снижается и экстракция Sb. При полной замене HF на  $\text{NH}_4\text{F}$  получаем раствор  $\text{NH}_4\text{F}$ , который широко используется в технологии для реэкстракции Ta и Nb, а в наших работах по очистке Ta и Nb от Sb – и для реэкстракции Sb. В технологии для создания необходимого содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  проще добавлять в раствор HF рассчитанное количество аммиака или аммиачной воды.

Дальнейшие исследования были направлены преимущественно на повышение степени экстракции Sb при сохранении низких значений соэкстракции Nb менее 0.5%. Было опробовано влияние более высоких значений концентрации HF+ $\text{NH}_4\text{F}$  (10 М) и отношения  $V_o:V_v = (0.8:1)$  на зависимость распределения Sb и Nb от содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  во фторидно-аммонийном растворе, однако в изученной технологической области не было отмечено существенных отличий от данных, представленных на рис.2.



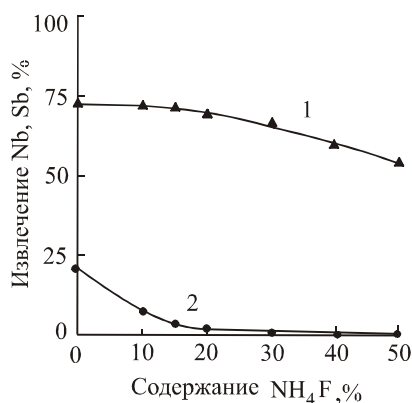


Рис.2. Влияние содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  в растворе  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$  на экстракцию  $\text{Sb}$  (1) и  $\text{Nb}$  (2). Концентрация  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$  равна 7.5М;  $V_o:V_e = 0.6:1$

Также была проведена серия экспериментов, характеризующих влияние концентрации  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$  и отношения  $V_o:V_e$  в широкой области значений этих параметров. Опыты проводили при постоянном содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  в смеси 30%, так как при этом значении обеспечивается достаточно высокое извлечение  $\text{Sb}$  при низкой соэкстракции  $\text{Nb}$ . Было установлено, что с ростом концентрации  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$  наблюдается рост извлечения  $\text{Sb}$  и одновременно некоторое снижение соэкстракции  $\text{Nb}$ . При содержании  $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ , равном 16М, и  $V_o:V_e = 1.5:1$  степень перехода  $\text{Sb}$  в органическую фазу была равна 85%. В условиях непрерывного противоточного процесса достаточно четырех ступеней экстракции, чтобы снизить примесь  $\text{Sb}$  в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до значений менее 0.001% при переработке исходного раствора указанного выше состава (примесь  $\text{Sb}$  в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.68%). Предлагаемый способ очистки позволяет в 5-400 раз уменьшить потери  $\text{Nb}$  при его извлечении в водную фазу за счет уменьшения соэкстракции с  $\text{Sb}$ .

Таким образом, проведенные эксперименты показали высокую эффективность экстракции из фторидно-аммонийных растворов для очистки  $\text{Nb}$  от  $\text{Sb}$ . Используемый прием может найти применение и на других операциях технологии  $\text{Ta}$  и  $\text{Nb}$ , например, для их разделения экстракцией из растворов  $\text{HF}$  без добавок других минеральных кислот.

#### Литература

1. Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука, 1988. 204 с.
2. Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии / ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 2005. 108 с. 27 ил.
3. Пат. 5908489 США, МПК6 C21B15/00. Electronic device and method / Bludssus W., Reichert K., Bohmke U.; H.C. Starck GmbH & Co KG. № 09/846335; заявл. 30.04.1997; опубл. 01.01.1999.
4. Пат. 4518, 570 США, МПК3 C01G33/00, 30/00. Process for separating antimony from columbium solutions / Stewart H., Mosheim C.E.; Cabot Corporation. № 549285; заявл. 07.11.1983; опубл. 21.05.1985.
5. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. Киев: Наукова думка, 1965. 486 с.
6. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов: учеб. для вузов. М.: Metallurgia, 1986. 440 с.
7. Ильин Е.Г., Зозулин А.Н., Буслаев Ю.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 4. С. 907-909; Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука, 1988. 204 с.
8. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
9. Bock R., Herrmann M. Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung. XIII. Die Verteilung anorganischer Fluoride zwischen wäßrigen  $\text{HF}$ -Lösungen und organischen Lösungsmitteln // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1956. Vol. 284. P. 288-304.
10. Extraction of tantalum, niobium, and antimony fluorides / V.G. Maiorov, N.V. Kirichenko, I.R. Elizarova, L.A. Safonova, A.I. Nikolaev. Theoretical foundations of chemical engineering. 2013. Т. 47, № 4. С. 480-483.
11. Очистка ниобия от сурьмы экстракцией трибутилфосфатом / В.Г. Майоров, Н.В. Кириченко, А.И. Николаев, И.Р. Елизарова, Л.А. Сафонова // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 5. С. 300-303.

#### Сведения об авторах

**Мудрук Наталья Владимировна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

**Майоров Владимир Гаврилович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kirnat@chemy.kolasc.net.ru

**Ильин Евгений Григорьевич,**

д.х.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва, Россия, egilyin@vmail.ras.ru, Eilyin@igic.ras.ru

**Тюремнов Александр Вадимович,**

к.т.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва, Россия, [tremnov\\_al@mail.ru](mailto:tremnov_al@mail.ru)

**Николаев Анатолий Иванович,**

д.т.н., член-корреспондент РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [nikol\\_ai@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:nikol_ai@chemistry.kolasc.net.ru)

**Mudruk Natalya Vladimirovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [kirnat@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kirnat@chemistry.kolasc.net.ru)

**Mayorov Vladimir Gavrilovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [kirnat@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kirnat@chemistry.kolasc.net.ru)

**Ilyin Evgeny Grigoryevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, [egilyin@vmail.ras.ru](mailto:egilyin@vmail.ras.ru), [Eilyin@igic.ras.ru](mailto:Eilyin@igic.ras.ru)

**Тюремнов Александр Вадимович,**

PhD (Engineering), N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, [tremnov\\_al@mail.ru](mailto:tremnov_al@mail.ru)

**Nikolaev Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Corresponding Member of the RAS, I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [nikol\\_ai@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:nikol_ai@chemistry.kolasc.net.ru)

УДК 669.294

## ПОЛУЧЕНИЕ ТАНТАЛОВОГО ПОРОШКА МАГНИЙТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**А.В. Нечаев, А.А. Копырин, А.С. Сибилев, А.В. Смирнов**

ООО «НПК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

### Аннотация

Изучены условия магнийтермического восстановления пентаоксида тантала с получением танталовых порошков с удельным зарядом 85000-150000 мКл/г. Показано определяющее влияние на удельный заряд танталовых порошков температуры и удельной поверхности исходного пентаоксида тантала. В качестве исходного сырья предложено использовать кубовые остатки после ректификационного разделения хлоридов тантала и ниобия. В условиях опытно-промышленной проверки разработанного процесса определены основные технико-экономические показатели процесса.

### Ключевые слова:

*пентаоксид тантала, металлотермическое восстановление, магнийтермическое получение, металлический тантал, конденсаторные порошки.*

## PRODUCTION OF TANTALUM POWDER BY MAGNESIUM-THERMAL METHOD

**A.V. Nechaev, A.A. Kopyrin, A.S. Sibilev, A.V. Smirnov**

LTD «RPC «Rusredmet», Saint-Petersburg, Russia

### Abstract

The magnesium thermal reduction conditions of tantalum pentoxide to produce tantalum powders with a specific charge 85 000-150 000 mC/g are studied. A principal effect of temperature and specific surface of the initial tantalum pentoxide on the specific charge of tantalum powder, is shown. The bottom product of rectification separation of niobium and tantalum chloride is proposed to use as feedstock. In the condition of pilot test of designed process the basic technical and economic parameters of the process are determined.

### Keywords:

*tantalum pentoxide, metallothermal recovery, magnesium-thermal production, metallic tantalum, capacitor powders.*

В результате распада Советского Союза наша страна оказалась без собственного производства тантала, являющегося важным стратегическим материалом, и вынуждена приобретать его за границей для обеспечения потребностей электронной промышленности. Нынешние санкции в отношении РФ диктуют необходимость воссоздания такого производства, причем на основе новейших технологических решений. Широко распространенный в мире натрийтермический метод во многом исчерпал свой потенциал, и для получения высокочистых конденсаторных порошков, обеспечивающих дальнейшую миниатюризацию конденсаторов и

существенное снижение расхода дорогостоящего тантала на единицу продукции, передовые зарубежные компании развивают альтернативные подходы, в частности магнийтермическое восстановление пентаоксида тантала. Естественно, несмотря на наличие опубликованных патентов, тонкости процесса, заключающиеся в ноу-хау, не раскрываются, что вынуждает проводить собственные исследования в этой области.

Предварительный термодинамический анализ реакций восстановления пентаоксида тантала наиболее распространенными восстановителями – магнием, кальцием и алюминием – в широком интервале температур показал существенные преимущества магния в этом ряду. Показано, что использование в процессе восстановления паров магния позволяет оптимизировать процесс, снизить температуру до 1200-1400 К, избежать плавления пентаоксида тантала и образующихся в результате реакции оксидов металлов-восстановителей, устранить вероятность взрывного течения процесса и надежно управлять скоростью реакции путем регулирования концентрации восстановителя в газовой фазе. Последнее очень важно для получения порошков заданной дисперсности с необходимой морфологией – основными характеристиками, определяющими рабочие параметры конденсаторов. В случае кальция и алюминия оптимальные температурные интервалы ведения процесса восстановления соответственно 1500-1800 К и 2100-2500 К, что неизбежно приведет еще и к загрязнению танталового порошка «аппаратурными» примесями, вызывающими ухудшение его качества. В качестве теплового балласта предложено использовать оксид магния. Источником тантала в разрабатываемой технологии были выбраны кубовые остатки ректификации, а жесткие требования к чистоте исходного пентаоксида тантала обусловили необходимость его экстракционной очистки после кислотного разложения. Применение октилового спирта в качестве экстрагента обеспечило получение реэкстрактов с содержанием примесных элементов: Fe, Ni, Cr, Mn, Cu, Ca, Ti, Co, Zn < 1 ppm каждого, W < 2 ppm, Nb < 10 ppm. Использование флокулированной пульпы в процессе отмывки гидроксида тантала от фтора в непрерывном противоточном режиме на пульсационной колонне позволило снизить его содержание до < 25 ppm. Процесс восстановления высокочистого оксида тантала парами магния проводили в атмосфере аргона на лабораторной установке с разовой загрузкой 900 г. Восстановленную шихту просеивали, отмывали соляной кислотой и высушивали в вакууме, после чего анализировали ее химический состав и определяли физические характеристики порошков. В ходе экспериментов установлено, что лимитирующей стадией процесса восстановления является доставка восстановителя, а полученная температурная зависимость скорости испарения магния позволила достаточно точно рассчитать продолжительность процесса восстановления в заданных условиях. Проведение процесса восстановления в интервале 850-1000°C позволило снизить суммарное содержание металлических примесей в танталовом порошке до < 70 ppm. Повышение температуры в указанном интервале приводило к снижению концентрации кислорода до уровня 1 мас. %, что естественно для порошка вентильного металла с высокой удельной поверхностью, где содержание кислорода в поверхностной защитной пленке достигает 3300 ppm/m<sup>2</sup>. Содержание магния в полученном танталовом порошке находилось в пределах 10-30 ppm. Установлено существенное влияние температуры на физические характеристики получаемых порошков. Так, с ростом температуры процесса восстановления увеличиваются насыпная плотность, средний размер частиц и снижается полная удельная поверхность с 7.5 при 850°C до 2.5 м<sup>2</sup>/г при 1100°C. При повышении температуры возрастает парциальное давление паров магния и, как следствие, скорость реакции, что, в свою очередь, вызывает увеличение тепловыделения, перегрев шихты и спекание частиц образующегося порошка. Несколько неожиданно оказалось, что увеличение продолжительности процесса практически не оказывает влияния на физические характеристики порошка тантала. Мы полагаем, что основная причина этого явления – экранирование частиц образующегося порошка другим продуктом реакции – оксидом магния. Напротив, увеличение доли балластного оксида магния в исходной шихте заметно отражается на характеристиках порошка, увеличивая его удельную поверхность и снижая насыпную массу. Основу получаемого в ходе восстановления танталового порошка составляют частицы в форме дендритов. Поверхность отдельных фрагментов сглажена, а грани скруглены, что указывает на значительную роль поверхностной диффузии в исследованном интервале температур. Как можно было ожидать, порошки, полученные в экспериментах с добавлением оксида магния в исходную шихту, обладают более развитой поверхностью в сравнении с порошками, где балластный оксид магния в шихте отсутствовал. Результаты, полученные в ходе опытов, позволили высказать предположение о наследовании получаемым порошком морфологии исходного пентаоксида. Определение электрических характеристик танталовых порошков, выполненное по методикам, принятым в электронной промышленности, показало, что их удельный заряд в зависимости от условий получения находится в интервале 85000-150000 мКл/г. Крупномасштабная проверка разработанного процесса проводилась с загрузкой 10 кг пентаоксида тантала в составе восстанавливаемой шихты. В результате таких испытаний получено 25 кг высокочистого танталового порошка с насыпной массой 3.5-4.0 г/см<sup>3</sup>, средним размером частиц 5.8-7.0 мкм и удельной поверхностью по БЭТ 2.2-2.5 м<sup>2</sup>/г. Прямое извлечение тантала в крупномасштабных опытах колебалось в пределах 94.3-95.1%, а общее – 95.8-96.1%. Удельные нормы расхода сырья, реагентов и вспомогательных материалов на производство 1 кг танталового конденсаторного порошка в среднем составили:

- тантала пентаоксид – 1.28 кг;
- магния металлического – 0.39 кг;
- аргона газообразного высокочистого – 0.4 м<sup>3</sup>;
- кислоты соляной Ос.ч. (36%) – 5.2 кг;
- воды деионизированной – 70 л;
- электроэнергии – 57 кВт·ч.

## *Сведения об авторах*

**Нечаев Андрей Валерьевич,**

к.т.н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, anechaev@rusredmet.ru

**Сибилев Александр Сергеевич,**

ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, asibilev@rusredmet.ru

**Смирнов Александр Всеволодович,**

к.т.н., ООО «НПК “Русредмет”», г. Санкт-Петербург, Россия, asmirnov@rusredmet.ru

**Nechaev Andrej Valerjevich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, anechaev@rusredmet.ru

**Sibilev Aleksandr Sergeevich,**

LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, asibilev@rusredmet.ru

**Smirnov Aleksandr Vsevolodovich,**

PhD (Engineering), LTD «RPC “Rusredmet”», Saint-Petersburg, Russia, asmirnov@rusredmet.ru

УДК669.294:621.762.242

## **ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ**

***В.М. Орлов, Е.Н. Киселев, М.В. Крыжанов***

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

### **Аннотация**

Приведены результаты исследований по получению магниетермических порошков тантала с использованием в качестве прекурсора отходов производства монокристаллического танталата лития. Определено влияние гранулометрического состава прекурсора и условий процесса на степень восстановления танталата лития и пористую структуру получаемого порошка тантала. Показана возможность использования полученных танталовых порошков для изготовления анодов конденсаторов с удельным зарядом до 130000 мкКл·г<sup>-1</sup>.

### **Ключевые слова:**

*тантал, танталат лития, порошок, магниетермическое восстановление, удельная поверхность.*

## **PROCESSING OF LITHIUM TANTALATE SINGLE CRYSTALS PRODUCTION WASTES WITH OBTAINING TANTALUM CAPACITOR POWDERS**

***V.M. Orlov, E.N. Kiselyov, M.V. Kryzhanov***

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

### **Abstract**

The results of studies for obtaining magnesium reducing tantalum powders with using as a precursor of waste production of single crystals lithium tantalate, are presented. The effect of the precursor particle size distribution and process conditions on the level of lithium tantalate reduction and the resulting tantalum powder porosity, has been determined. It has been shown that the obtained tantalum powders can be used in manufacture of anodes for capacitors with a specific charge of up to 130000 CV/g.

### **Keywords:**

*tantalum, lithium tantalate, powder, magnesium reduction, surface area.*

Порошки тантала с развитой поверхностью широко используются для изготовления высокоемких танталовых конденсаторов и составляют более ¼ в структуре потребления тантала [1]. Перспективным способом их получения является магниетермическое восстановление пентаоксида тантала. Восстановлением парами магния с использованием инертного газа-носителя (аргона) получены порошки с удельной поверхностью до 13.4 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> [2]. Максимальный удельный заряд изготовленных из полученных порошков анодов конденсаторов при формовке до напряжения 16 В составил 155000 мкКл·г<sup>-1</sup>.

Возможность получения порошков тантала с большой удельной поверхностью при использовании в качестве прекурсора для восстановления танталатов магния или кальция показана нами в работах [3, 4]. Отходы производства монокристаллов танталата лития представляют собой высокочистый продукт, который

в настоящее время перерабатывается по сложной технологической цепочке, включающей операции разложения и экстракции, аналогичной переработке отходов ниобата лития с получением пентаоксида ниобия [5].

Представляло интерес применение магнитоермического восстановления к получению порошка тантала, пригодного для использования в качестве материала анодов конденсаторов, непосредственно из отходов производства монокристаллов танталата лития.

Исходным материалом для восстановления служили некондиционный монокристалл и отходы обработки монокристалла танталата лития, которые измельчали в порошок крупностью менее 0.1 мм (удельная поверхность  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Для исследования влияния крупности частиц на степень восстановления порошок рассевом делили на фракции 70-100, 50-70 и менее 50 мкм. Последнюю для удаления пылевидных частиц, образующихся при размоле и покрывающих поверхность, промывали дистиллированной водой и сушили.

Восстановление парами магния вели в реторте-реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 100 мм и герметичной крышкой, оборудованной патрубками для подсоединения к вакуумной системе и ввода термопары. В реторте размещали реакционный стакан из нелегированной стали с максимально плотно закрывающейся крышкой для уменьшения потерь магния из реакционного объема. На дне стакана располагали емкость с магнием, выше которой размещали контейнер с исходным материалом.

Восстановление проводили при температуре 750-850°C в вакууме (остаточное давление 10 Па) или при остаточном давлении аргона в реакторе 5-10 кПа; выдержка при температуре восстановления составляла 2-14 ч. Давление аргона контролировали при помощи образцового вакуумметра с ценой деления шкалы 0.5 кПа, температуру – с помощью регулятора температуры «Термодат-13К2». После завершения процесса и охлаждения реактора до комнатной температуры полученный порошок тантала пассивировали путем порционной подачи воздуха в реактор.

Реакционную массу измельчали и подвергали кислотной обработке 10%-й раствором соляной кислоты. Полноту восстановления контролировали по увеличению массы продуктов реакции, рентгенофазовым анализом их состава и по остаточному содержанию лития в порошке. Подробно схема экспериментальной установки, методика восстановления оксидных соединений тантала парами магния и последующей обработки реакционной массы изложены в работе [6].

Фазовый состав продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). На приборе Micromeritics TriStar II 3020 измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости – методом ВЛН. Морфологический анализ порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420. Содержание металлических примесей в порошках определяли атомно-эмиссионной масс-спектрометрией с фотографической регистрацией спектра, лития – атомно-эмиссионным способом на приборе Analist 400, а магния – атомно-абсорбционным методом на приборе «Квант-АФА». Концентрацию кислорода измеряли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

Результаты исследования зависимости степени восстановления и удельной поверхности полученных порошков тантала от крупности исходного порошка танталата лития приведены в табл. 1, где  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность порошка,  $T$  – температура восстановления.

**Таблица 1.** Восстановление разных фракций порошка танталата лития

№	Фракция, мкм	$T$ , °C	Время, ч	Давление, кПа	Степень восстановления, %	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
1	-50	750	4	$10^{-2}$	58	16.5
2	-50	750	4	5	61	–
3	-50	800	4	–	100	5.4
4	50÷70	800	4	–	22	–
5	50÷70	850	4	–	68	–
6	50÷70	800	8	–	27	9.6
7	70÷100	800	14	–	61	17.0

Данные, приведенные в табл.1, свидетельствуют, что, в отличие от танталата магния, фракция крупнее 50 мкм в этих условиях полностью не восстанавливается. Это можно объяснить тем, что крупные частицы танталата магния представляют собой спеченные конгломераты мелких частиц размерами не более 10 мкм, кроме того, сами частицы имеют большое число дефектов и межкристаллитных границ, способствующих проникновению магния во внутренний объем. Порошок танталата лития представляет собой индивидуальные частицы монокристалла гораздо большего размера. При этом для них характерно незначительное число дефектов, что затрудняет диффузию магния в объем. Сделанные с помощью СЭМ микрофотографии поверхности частицы после восстановления в течение 4 ч при температуре 800°C показали, что основное восстановление протекает на дефектных участках кристалла, в то время как есть участки поверхности без каких либо следов изменения. Рентгенофазовый анализ порошков, полученных при степени восстановления менее 65%, показал наличие в них, кроме металлического тантала, исходного танталата лития. В связи с этим порошки подвергали дополнительному восстановлению при температуре 750 и 800°C и остаточном давлении аргона 5 кПа. Условия процесса и удельная поверхность порошков после повторного восстановления фракции 70-100 мкм приведены в табл.2.

Таблица 2. Результаты повторного восстановления фракции 70-100 мкм

№	Первичное восстановление		Повторное восстановление			
	степень восстановления, %	$S_{уд}$ , $м^2 \cdot г^{-1}$	$T$ , °C	время, ч	степень восстановления, %	$S_{уд}$ , $м^2 \cdot г^{-1}$
1	61	16.4	800	4	100	4.5
2	56	12.2	800	4	100	2.6
3	55	15.2	800	4	100	4.5
4	50	20.7	750	2	100	8.1

Обращает на себя внимание уменьшение поверхности порошков в 2-4 раза, хотя она должна была вырасти в 2 раза за счет образования дополнительной пористости в области восстановленных при повторной обработке частиц танталата. Это коррелирует с данными табл.1, где наименьшая поверхность наблюдалась в случае полного восстановления (опыт 3).

Вероятно, на заключительной стадии процесса в соответствии с данными термодинамического анализа [7] происходит восстановление оксида лития, пары лития удаляются из зоны реакции, соответственно, исчезают дополнительные прослойки, образованные оксидом лития. Это ускоряет коагуляция частиц тантала и, как показали исследования пористой структуры порошков, приводит к резкому уменьшению поверхности, обеспечиваемой порами диаметром менее 10 нм. Количество пор большего размера увеличивается. Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков на разных стадиях восстановления и порошка, полученного восстановлением  $Ta_2O_5$ , приведены на рис.1. Сравнение кривых 2 и 3 свидетельствует о том, что по сравнению с порошком, полученным восстановлением пентаоксида, удельная поверхность порошка, полученного восстановлением  $LiTaO_3$ , обеспечивается порами меньшего размера. Скорее всего, это следствие присутствия в частицах до заключительной стадии восстановления дополнительных прослоек оксида лития.

Внешний вид порошка тантала с удельной поверхностью  $5.4 м^2 \cdot г^{-1}$ , полученного восстановлением фракции танталата лития крупностью 50-70 мкм представлен на рис.2. Хорошо видна пористая структура поверхности частицы порошка (рис.2б).

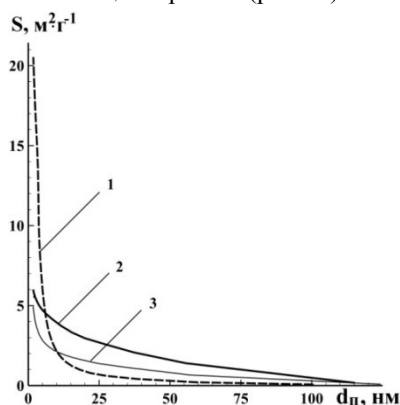


Рис.1. Суммарная поверхность пор (S) в зависимости от их среднего диаметра ( $d_n$ ) порошков с удельной поверхностью,  $м^2 \cdot г^{-1}$ : 1 — 23; 2 — 6; 3 — 5.4. Прекурсор:  $LiTaO_3$  (степень восстановления) — 1 (70%); 3 (100%);  $Ta_2O_5$  — 2

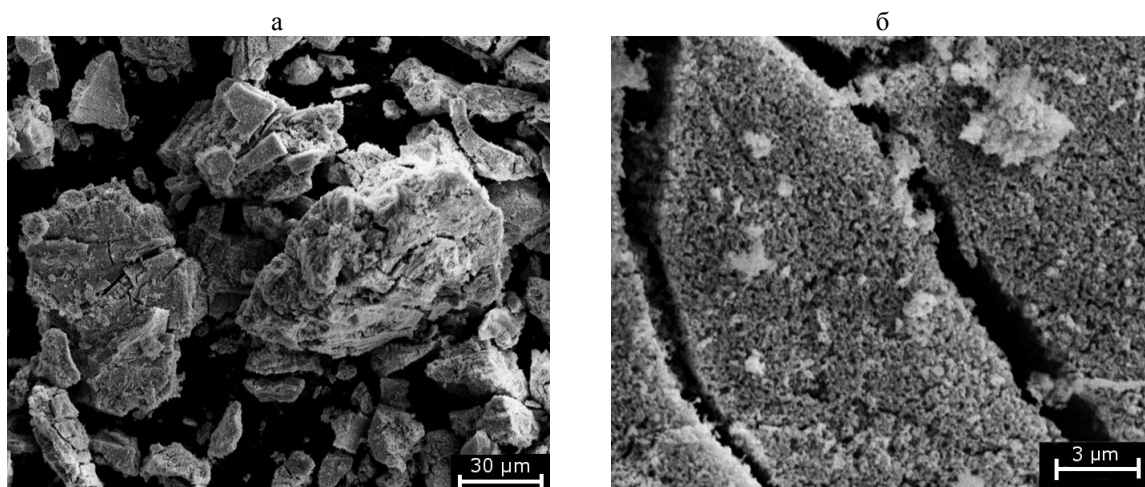


Рис.2. СЭМ-изображение порошка тантала, полученного восстановлением  $LiTaO_3$ , с удельной поверхностью  $5.4 м^2 \cdot г^{-1}$

Восстановление парами, исключая загрязнение присутствующими в магнезии металлическими примесями, а также низкое содержание примесей в отходах  $LiTaO_3$  обеспечили получение высокочистых порошков тантала. Содержание металлических примесей в полученных порошках приведено в табл.3.

**Таблица 3.** Содержание примесей в порошках тантала

№	$S_{уд}$ , $м^2 \cdot г^{-1}$	Концентрация $\times 10^3$ , мас. %									
		Mg	Li	Mn	Fe	Ni	Cr	Mo	Ca	Cu	Si
1	4.0	6.0	<2.3	3.7	2.0	$\leq 0.3$	0.5	<0.5	<2.0	$\leq 0.5$	2.2
2	3.5	2.7	<2.3	5.0	1.8	0.2	0.3	<0.5	<3.0	1.0	$\leq 1.0$
3	4.3	1.5	<2.3	4.5	1.2	$\leq 0.3$	0.4	<0.5	<2.0	<0.5	$\leq 1.0$
4	4.0	2.2	<2.3	5.4	2.0	0.2	0.3	<0.5	<3.0	<1.0	$\leq 1.0$
5	3.8	5.0	<2.3	4.5	6.6	0.7	0.3	0.8	<2.0	$\leq 2.0$	2.5

Содержание кислорода в полученных порошках при полном восстановлении танталата не превышало количество кислорода в поверхностном естественном оксиде, которое составляет 2.5-3.0 мг на  $м^2$  поверхности порошка. Следует заметить, что удельная поверхность порошков тантала на уровне 3-4  $м^2 \cdot г^{-1}$  вполне достаточна для получения анодов конденсаторов с удельным зарядом до 100000  $мкКл \cdot г^{-1}$  и выше. Порошки с большей удельной поверхностью нуждаются в дополнительной термообработке в присутствии магния для снижения содержания кислорода.

По общепринятой в электронной промышленности методике из порошка тантала № 3 табл.3 были изготовлены аноды конденсаторов и определены их характеристики. Спекание вели при температуре 1200°C с выдержкой в течение 15 мин. Формовали аноды в 0.1%-м растворе  $H_3PO_4$  с выдержкой на конечном напряжении 3 ч. Плотность ( $\rho$ ), усадка ( $\Delta d/d$ ) и электрические характеристики анодов в зависимости от напряжения формовки ( $U_{\phi}$ ) приведены в табл.4.

**Таблица 4.** Характеристики анодов конденсаторов

№	Характеристики анодов					
	$\rho$ , $г \cdot см^{-3}$	$\Delta d/d$ , %	$U_{\phi}$ , В	$Q$ , $мкКл \cdot г^{-1}$	$tg\delta$	$I_{ут} \cdot 10^3$ , $А \cdot Кл^{-1}$
1	5.0	10.0	16	127840	30	4.0
			30	104190	9	1.8
			40	81320	23	1.7
2	4.6	7.9	16	136430	31	4.0
			30	107140	9	1.8
			40	74990	9	1.4

**Примечание.**  $Q$  – удельный заряд;  $tg\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь;  $I_{ут}$  – ток утечки. Порошок № 2 легирован фосфором в количестве 0.01 мас. %.

Обращают на себя внимание относительно небольшая потеря емкости (около 20%) при увеличении напряжения формовки с 16 до 30 В и значительное уменьшение при этом  $tg\delta$  и тока утечки. Это свидетельствует о близкой к оптимальной пористости анода и значительном улучшении качества анодного оксида как диэлектрика с увеличением его толщины.

Таким образом, показана возможность получения высокочистых танталовых порошков непосредственно из отходов производства монокристаллов танталата лития без сложной химико-технологической переработки на пентаоксид тантала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

#### Литература

- Schwela U. T.I.C. Statistics and transport project // TIC Bulletin. 2011. № 145. P. 2-8.
- Пат. 2397843 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22, 1/02, С22В 34/24 (2006.01). Способ получения ниобиевых и танталовых порошков / Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н.; Х.К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE); Х.К. Штарк Лгд. (JP). № 2006141282/02; заявл. 09.04.2005; опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24.
- Пат. 2465097 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011117870/02; заявл. 04.05.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
- Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. Т. 457. № 5. С. 555-558.
- Синтез и свойства гомогенно легированных  $Nb_2O_5 \langle Dy \rangle$  и шихты состава  $LiNbO_3 \langle Dy \rangle$  / С.М. Маслобоева [и др.] // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 8. С. 867-873.
- Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнитоермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93-97.
- Орлов В.М., Крыжанов М.В. Термодинамическое моделирование процесса магнитоермического восстановления танталатов магния и лития // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 6. С. 680-684.

## Сведения об авторах

### Орлов Вениамин Моисеевич,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

### Киселев Евгений Николаевич,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tantal@chemy.kolasc.net.ru

### Крыжанов Михаил Валентинович,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

### Orlov Veniamin Moiseevich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

### Kiselev Evgeniy Nikolaevich,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tantal@chemy.kolasc.net.ru

### Kryzhanov Michail Valentinovich,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.294'293:621.762.2.242

## МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, В.Т. Калинин**

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

### Аннотация

В работе приведены результаты исследования характеристик порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением их оксидных соединений парами магния. Показана зависимость удельной поверхности порошков от мольного соотношения  $MgO/Ta_2O_5$  и  $MgO/Nb_2O_5$  в сложном оксиде, скорости поступления паров магния в зону реакции и удельной поверхности порошка прекурсора. Получены порошки тантала и ниобия с удельной поверхностью на уровне 80 и  $150 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  при насыпной плотности 1.6 и  $0.8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  соответственно. Порошки характеризуются мезопористой структурой. Средний размер пор этих порошков тантала составляет 5.7 нм, ниобия – 4.6 нм.

### Ключевые слова:

тантал, ниобий, танталат магния, ниобат магния, магнитоермическое восстановление, удельная поверхность, мезопористый порошок.

## MAGNESIUM-REDUCED TANTALUM AND NIOBIUM POWDERS WITH GREAT SPECIFIC SURFACE AREAS

**V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov, V.T. Kalinnikov**

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

### Abstract

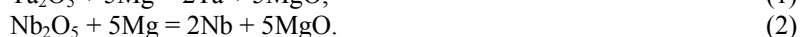
Characteristics of tantalum and niobium powders obtained by reducing respective oxide compounds and using magnesium vapors, are discussed. A relationship among the specific surface of the powders and the molar ratios of  $MgO/Ta_2O_5$  and  $MgO/Nb_2O_5$  complex oxides, the rate of magnesium vapor feeding to the reaction zone, and the specific surface of precursor powder, is presented. There have been obtained tantalum and niobium powders with a surface of about 80 and  $150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  at bulk densities of 1.6 and  $0.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectively. The powders have a mesoporous structure, with average pore sizes of 5.7 nm for tantalum and 4.6 nm for niobium.

### Keywords:

tantalum, niobium, magnesium tantalate, magnesium niobate, magnesium reduction, surface area, mesoporous powder.



Танталовые конденсаторы, благодаря своей надежности, малым токам утечки и большому удельному заряду, являются необходимым элементом высококачественной радиоэлектронной аппаратуры. Развитие малогабаритных устройств бытового назначения требует применения все более миниатюрных электронных компонентов. В части танталовых конденсаторов это означает применение танталовых порошков с большей удельной поверхностью, обеспечивающей более высокий заряд конденсаторов. Первоначально технология таких порошков была связана с развитием метода натриетермического восстановления гептафторотантала калия [1]. Ведущие мировые фирмы выпускают натриетермические конденсаторные порошки тантала с удельным зарядом до 70000 мкКл/г. Удельная поверхность исходных натриетермических порошков 2-3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> при насыпной плотности на уровне 0.7 г·см<sup>-3</sup> [2]. В связи с дефицитом танталового сырья, что вызывает значительные колебания его стоимости, вновь началась разработка высокоемких ниобиевых конденсаторов [3]. Основой для их создания послужила разработка новых высокоемких ниобиевых порошков. Натриетермический способ получения порошков ниобия распространения не получил из-за значительной коррозии аппаратуры в содержащих фториды ниобия расплавах. Это приводит к повышенной концентрации примесей в порошках ниобия с развитой поверхностью. Для получения порошков тантала и ниобия с удельным зарядом до 100000 мкКл·г и выше начал разрабатываться способ, основанный на магниетермическом восстановлении пентаоксидов этих металлов [4]:



Тепловые эффекты реакций (1) и (2) составляют -1701 и -2865 кДж на килограмм шихты стехиометрического состава. Адиабатическая температура реакций 2590 и 2658 К соответственно [5]. Давление паров магния уже при температуре 1700°C достигает 3 МПа, в результате реакция в смеси реагентов носит взрывной характер [6]. Восстановление ведут парами магния [4] или в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. При восстановлении парами получены порошки тантала и ниобия с удельной поверхностью 13.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и 20 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно [4].

Особенностью магниетермических порошков тантала и ниобия является высокая насыпная плотность, почти на порядок превышающая эту величину для порошков с большой удельной поверхностью, полученных другими методами. При этом использование прекурсора с частицами сферической формы позволяет получать порошок с большой удельной поверхностью, обладающий хорошей текучестью без дополнительной агломерации. Такие характеристики могут быть объяснены особенностями образования и строения металлических частиц магниетермического порошка. Приведенные в работе [8] результаты исследования структуры частицы восстанавливаемого пентаоксида, выполненные методом полевой растровой электронной микроскопии (*FESEM*) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (*HRSTEM*), показали, что магний по трещинам и дефектам структуры частицы проникает в ее объем. На фронте реакции образуется тонкодисперсная полосчатая структура, состоящая из прожилок образовавшегося металлического тантала и оксида магния. За фронтом реакции структура несколько огрубляется. После удаления оксида магния выщелачиванием растворами минеральных кислот остается металлический каркас, по форме и размерам во многом соответствующий исходной частице пентаоксида. При такой структуре частиц размер удельной поверхности порошка определяется поверхностью пор, образовавшихся после выщелачивания прослоек оксида магния. Использование в качестве прекурсора сложных оксидов, содержащих в своем составе оксид магния, приведет к увеличению количества прослоек оксида магния:



Соответственно должна увеличиться поверхность порошка. Это предположение нашло практическое подтверждение. При использовании в качестве прекурсора соединений состава Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> были получены порошки тантала и ниобия с удельной поверхностью 38 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и 73 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно [9, 10].

Цель настоящей работы определение условий получения порошков с максимально возможной удельной поверхностью и исследование их характеристик.

Танталаты и ниобаты магния синтезировали методом спекания. В качестве исходных компонентов использовали пентаоксиды тантала и ниобия производства ОАО «СМЗ» и оксид магния ч.д.а., который брали с избытком 5% по отношению к стехиометрически необходимому. Оксиды тщательно перемешивали, прессовали в таблетки, спекали и растирали в порошок крупностью менее 1 мм. Для получения продуктов разного состава варьировали условия синтеза. Состав полученных материалов определяли по соотношению интенсивностей рефлексов соответствующих фаз на дифрактограммах образцов. Он приведен в табл. 1 и 2.

Реактор восстановления представляет собой реторту из нержавеющей стали с крышкой, оборудованной патрубками для ввода термпары и подсоединения к вакуумной системе. В реторте размещали реакционный стакан с плотно закрывающейся крышкой для уменьшения потерь магния из реакционного объема. Контейнеры с восстанавливаемым материалом, масса которого составляла 20 г, устанавливали над емкостью с магнием. Методика восстановления и последующей обработки реакционной массы изложена в работе [11]. Фазовый состав продуктов синтеза исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK<sub>α</sub>-излучение). Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Концентрацию кислорода и водорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

**Таблица 1.** Состав продуктов синтеза танталатов

Партия	Условия синтеза		Продукты синтеза			
			состав, %			$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
	$T_c, ^\circ\text{C}$	$t_c, \text{ ч}$	$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	$\text{MgTa}_2\text{O}_6$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	
1*	900	7	10	50	40	4.6
2*	1200	4	7	85	8	–
3	800	13	40	40	20	4.0
4	1200	2	75	25	–	1.4
5	1300	2	94	6	–	–

\* Шихта на состав  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ .

**Таблица 2.** Состав продуктов синтеза ниобатов

Партия	Условия синтеза		Продукты синтеза			
			состав, %			$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
	$T_c, ^\circ\text{C}$	$t_c, \text{ ч}$	$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	$\text{MgNb}_2\text{O}_6$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	
1	800*	7	10	70	20	1.9
2	800	7	40	60	–	1.7
3	1300	2	98	2	–	0.38
4	1350	2	100	–	–	0.37
5	1400	2	100	–	–	0.23

\* Шихта на состав  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ .

Зависимость удельной поверхности порошков тантала от содержания оксида магния в прекурсор, который представлял собой смесь оксидных соединений  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в разных соотношениях, приведена на рис.1а. С увеличением содержания оксида магния в смеси поверхность порошков значительно возрастает. При отношении  $\text{MgO}:\text{Ta}_2\text{O}_5$  в прекурсор, равном 4, что соответствует танталату состава  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ , поверхность в 5 раз превысила поверхность порошка, полученного восстановлением  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Меньшая удельная поверхность порошков, полученных восстановлением в вакууме (10 Па), объясняется существенно большей скоростью испарения магния, хотя процесс вели при более низкой температуре. Большое количество паров магния, поступающее в единицу времени в зону реакции, вызывает рост локальной температуры, что приводит к более значительному огрублению первоначальной структуры порошка, образовавшейся на фронте реакции. Использование  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ , синтезированного при температуре  $1450^\circ\text{C}$ , что укрупнило первичные частицы порошка прекурсора (удельная поверхность  $0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), позволило еще в большей степени снизить локальную температуру в зоне реакции и получить порошки тантала с удельной поверхностью до  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  при насыпной плотности  $1.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Аналогичная зависимость наблюдалась и в случае получения порошков ниобия восстановлением продуктов 1-3 табл.2 (рис.1б). Также как и в случае порошков тантала, использование  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , синтезированного при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , характеризующегося меньшей удельной поверхностью, позволило получить порошки ниобия с удельной поверхностью на уровне  $150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при насыпной плотности  $0.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Существенной зависимостью удельной поверхности полученных порошков от удельной поверхности прекурсора объясняется и отклонение зависимости на рис.2 от линейной. Удельная поверхность использованного в эксперименте порошка  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  гораздо меньше, чем у продуктов, синтезированных при более низкой температуре. В результате использованное при построении зависимости рис.2 значение удельной поверхности порошка ниобия составляет 86.7% от максимального, в то время как для порошка тантала (рис.1) всего 62.5% от максимального.

Удельная поверхность полученных порошков ниобия почти в 2 раза больше, чем у порошков тантала при восстановлении  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Для порошков с осколочной формой частиц большая удельная поверхность порошков ниобия – следствие разницы в плотности веществ. В результате при одном и том же размере частиц их количество в порошке ниобия на единицу массы в 2 раза больше. Для магнетермических порошков ниобия эффект увеличения удельной поверхности обусловлен ростом количества пор меньшего размера и, соответственно, их поверхности. У порошка тантала с удельной поверхностью  $77 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  поверхность пор диаметром менее 5 нм составила 67% общей поверхности, средний размер пор 5.7 нм. У порошка ниобия с удельной поверхностью  $152 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  доля этих пор достигает 88%, средний размер 4.6 нм. При этом расчетный исходя из полной поверхности порошков диаметр частиц тантала и ниобия практически одинаков 4.6, 4.7 нм.

Мезопористая структура порошков подтверждается видом кривых адсорбции. Они соответствуют типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы. Это полностью согласуется с предложенной моделью образования частиц металлического порошка при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия парами магния.

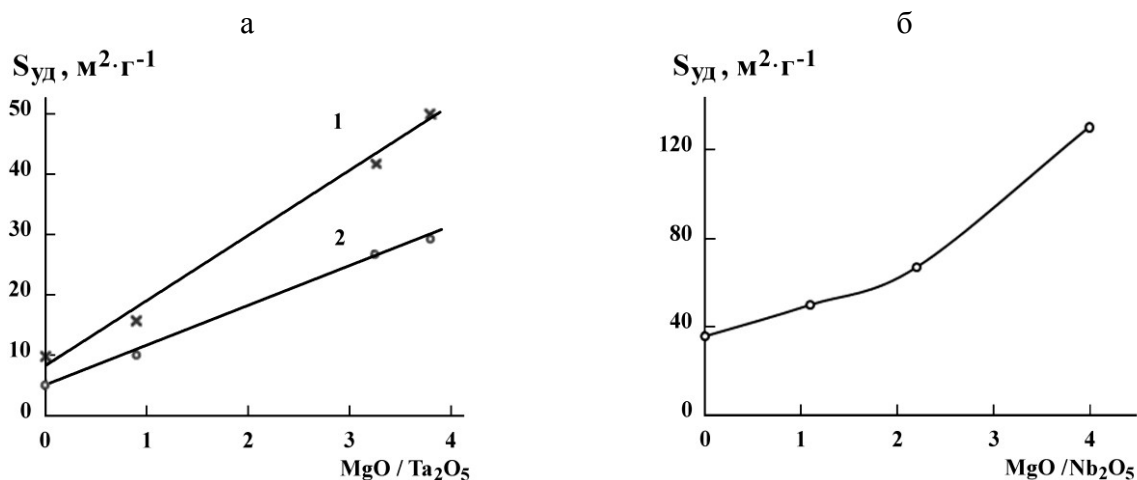


Рис.1. Зависимость удельной поверхности порошка тантала (а) и ниобия (б) от мольного соотношения в прекурсоре  $MgO/Ta_2O_5$  (а) и  $MgO/Nb_2O_5$  (б):

а: 1 – температура  $830^{\circ}C$ , остаточное давление 10 кПа; 2 – температура  $800^{\circ}C$ , остаточное давление 10 Па; б – температура  $830^{\circ}C$ , остаточное давление 10 кПа

О пористой структуре частиц свидетельствует и рис.2, на котором приведено СЭМ-изображение частиц порошка тантала и ниобия с удельной поверхностью  $80$  и  $150\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно. При такой большой поверхности размер отдельных частиц на уровне 1 мм. Следовательно, величина поверхности определяется внутренней пористостью. Округлая форма частиц порошка ниобия свидетельствует об оплавлении частиц прекурсора в процессе синтеза.

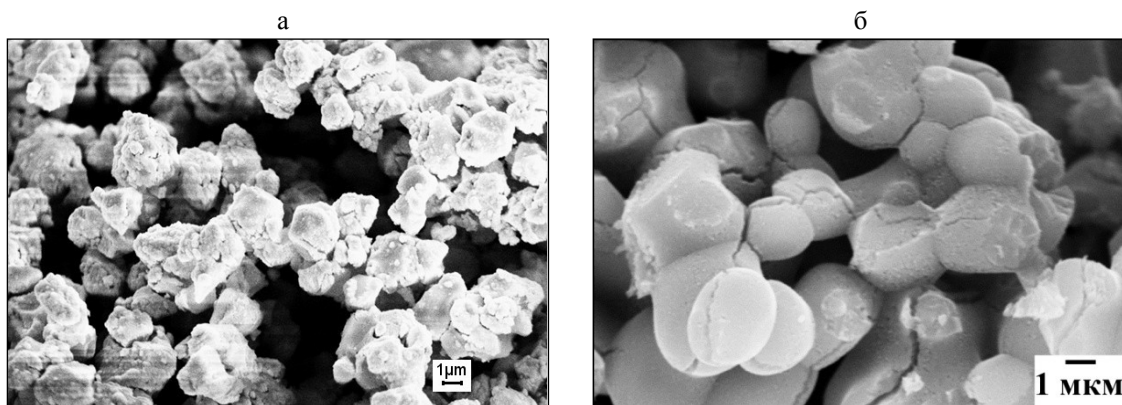


Рис.2. СЭМ-изображение частиц порошка тантала (а) и ниобия (б) с удельной поверхностью соответственно  $80$  и  $152\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$

Таким образом, выполненное исследование еще раз подтвердило высказанную ранее гипотезу о возможности получать порошки с большой удельной поверхностью при использовании в качестве прекурсора для восстановления оксидного соединения, содержащего в своем составе тугоплавкие оксиды [12].

#### Литература

1. Пат. 4149876 США, МПК<sup>2</sup> B22F9/00. Process for producing tantalum and columbium powder / Rerat C.F.; Fansteel Inc. № 913000; заявл. 06.06.1978; опубл. 17.04.1979.
2. Получение танталовых конденсаторных порошков с высокоразвитой поверхностью / В.М. Орлов [и др.] // Химическая технология. 2007. Т. 8, № 2. С. 62-65.
3. Zillgen H., Stenzel M., Lohwasser W. New niobium capacitors with stable electrical parameter // Active and Passive Elec. Comp. 2002. Vol. 25. P. 147-153.
4. Пат. 6171363 США, МПК7 B22F9/22. Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium / Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.; H.C.Starck Inc. № 073488; заявл. 06.05.1998; опубл. 09.01.01.
5. Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В. Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 3. С. 380-385.
6. Орлов В.М., Сухоруков В.В. Магнийтермическое получение порошков ниобия // Металлы. 2010. № 2. С. 16-22.
7. The role of the reaction medium in the self propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, S.L. Lee, C.W. Won // Combustion and Flame. 2003. Vol. 135, № 4. P. 539-545.

8. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide / R. Müller [et al.] // Int. J. of Materials Research. 2007. Vol. 98, № 11. P. 1138-1145.
9. Пат. 2465097 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011117870/02; заявл. 04.05.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
10. Пат. 2484927 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22, С22В 34/24 (2006.01). Способ получения порошка ниобия / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012118861/02; заявл. 05.05.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.
11. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93-97.
12. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Доклады АН*. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.

#### **Сведения об авторах**

##### **Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Крыжанов Михаил Валентинович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kryzhanov Michail Valentinovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.054.83+661.863.1/.11

## **КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

**Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, С.П. Яценко, И.С. Медянкина**

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

#### **Аннотация**

Редкоземельная промышленность испытывает значительный подъем в области научно-исследовательских работ. В ИХТТ УрО РАН разрабатываются научные основы способов карбонизационного выщелачивания скандия и циркония из красных шламов с использованием отходящих газов печей спекания, последующего концентрирования и разделения металлов экстракционными и осадительными методами. В настоящее время отработаны в опытно-промышленном масштабе условия получения скандиевого и титан-циркониевого концентратов.

#### **Ключевые слова:**

*скандий, цирконий, красный шлам, концентрирование, разделение.*

## **CONCENTRATION AND PURIFICATION OF RARE METALS DURING THE RECYCLING OF TECHNOGENIC WASTES**

**L.A. Pasechnik, A.G. Shirokova, S.P. Yatsenko, I.S. Mediankina**

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

#### **Abstract**

A rare earth industry is experiencing a significant rise in the area of scientific research. Scientific bases of methods of the scandium and zirconium carbonation leaching from red mud using waste gases of the sintering furnace, followed by concentration and separation of metals and precipitating extractive methods, are developed at the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS.

**Keywords:** *scandium, zirconium, red mud, concentration, separation.*

Особую стратегическую ценность из химических элементов для современного промышленного производства представляют редкие металлы. Такие элементы и их соединения применяются в наиболее передовых инновационных исследованиях, а также многих отраслях народного хозяйства – в атомной энергетике, оптике, металлургии, медицине, электронике, лазерной технике и других практических технологиях. Зачастую введение даже незначительных количеств данных веществ в основной материал позволяет получать уникальные по свойствам и качеству технические изделия. Редкие элементы, не являясь редкими по суммарному содержанию в земной коре, достаточно широко распространены. Объем добычи редких металлов во всем мире достигнет в 2020 г. практически 200 тыс. т, при этом сегодня Россия не входит даже в десятку лидеров по их практическому потреблению [1].

Содержание редких и рассеянных металлов в рудах настолько мало, что возможности экономически эффективных способов их извлечения и последующего применения в настоящее время в нашей стране ограничены. Некоторые редкие металлы накапливаются в качестве побочного продукта добычи более распространенной руды. Отходы глиноземного производства – красные шламы, получаемые при переработке бокситов на глинозем, являются источником целого ряда ценных металлов. Из алюминатных растворов выщелачивания бокситов в РФ извлекают из редких элементов лишь галлий и то только на одном заводе, остальное концентрируется в красных шламах и складывается вблизи промышленного предприятия в непосредственной близости к городам. Несмотря на многочисленные исследования по переработке шламов, не существует ни одного производства редких металлов из этих отходов. Со шламами в отвалы выводится значительное количество таких металлов, как лантаниды, иттрий, скандий, цирконий и др. С учетом больших масштабов глиноземного производства только на каждом алюминиевом заводе Урала (ОАО «УАЗ-СУАЛ» и ОАО «БАЗ-СУАЛ») в шламохранилища поступает ежегодно скандия более 150 т, считая на оксид, и более 1000 т циркония.

Разработанные приемы по извлечению, концентрированию и очистке неоднократно доказывают, что не существует специфичного метода получения соединений рассеянного металла – скандия – из сложных многокомпонентных систем. Кроме того, технологические методы, применяемые в промышленности редких металлов, имеют ряд особенностей, связанных с характером исходного сырья. К этим особенностям относятся сравнительно низкие концентрации в исходном природном или техногенном сырье, высокая дисперсность фазы-носителя микрокомпонента, близость по химическим свойствам с сопутствующими элементами, наконец, высокие требования к чистоте конечной продукции.

В ИХТТ УрО РАН разрабатываются научные основы способов карбонизационного выщелачивания скандия и циркония из красных шламов с использованием отходящих газов печей спекания, последующего концентрирования и разделения металлов экстракционными и осадительными методами. В настоящее время отработаны в опытно-промышленном масштабе условия получения бедного скандиевого и титан-циркониевого концентратов.

Выщелачивание редких металлов из шлама, направляемого из гидрохимической ветви глиноземного производства в шламохранилище, заключается в обработке отходящими газами печей спекания шламовой пульпы [2]. Принципиальная схема оптимизированной содощелочной технологии переработки красных шламов глиноземного производства приведена на рис.1. В результате многократной карбонатно-гидрокарбонатной обработки (как углекислым газом, так и реактивным гидрокарбонатом натрия) новых порций шлама в растворе переходят титан, цирконий, уран, торий, а также мелкодисперсная взвесь ряда гидроксидов (алюминия, железа, кремния, кальция и др.). Достижимая в результате накопления концентрации скандия составляет не менее 20-50 г/м<sup>3</sup>, это в сотни раз превышает его содержание в растворах подземного выщелачивания урановых руд – сырьевого источника ранее действовавшей технологии получения скандия в России. Двухстадийным гидролизом карбонатных растворов удается отделить основные примеси от скандия и сразу получить скандиевый концентрат с содержанием оксида скандия в несколько процентов. В зависимости от требуемой чистоты конечного продукта (оксида скандия), полученный гидроксидный осадок может быть подвергнут высаливанию из концентрированного сернокислого раствора или может быть дополнительно проведена сорбция (экстракция) с выделением из элюата оксалата или фторида скандия. Прямое извлечение скандия в конечный продукт из первого скандиевого концентрата достигало 93%. На опытно-промышленном участке отрабатываются оборудования и условия извлечения технического оксида или фторида скандия из красного шлама глиноземного производства.



Рис.1. Схема содощелочной технологии переработки красных шламов глиноземного производства

Для получения солей скандия технической чистоты нами исследуются возможности использования более простого в аппаратурном оформлении кристаллизационного способа их выделения из серноокислых растворов. Изучение поведения и взаимного влияния на растворимость компонентов серноокислых растворов (алюминия, железа, скандия) позволило выявить условия избирательного снижения растворимости с ростом концентрации серной кислоты и взаимного высаливания компонентов. Так, введение  $\text{FeSO}_4$  (при молярных отношениях  $\text{FeO} / \text{Sc}_2\text{O}_3 = 4$  и  $8$ ) в трехкомпонентную систему  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  понижает растворимость сульфата скандия наиболее сильно в интервале 39-58 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Дальнейшее повышение содержания железа(II) оказывает еще больший эффект высаливания, что более отчетливо проявляется в значительном понижении растворимости скандиевой компоненты при низких концентрациях серной кислоты до 38 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также и в более кислых растворах при 45-60 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В качестве высаливающего агента предлагается использовать дополнительное введение неорганических ионов, образующих вокруг отрицательно (или положительно) заряженного ядра «шубу» противоионов. Образующийся при этом диффузный слой притягивает молекулы растворителя (воды), понижая растворимость других элементов. В качестве высаливателей исследовались хлориды  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  в широком кислотном интервале 350-710 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В результате исследований обнаружено, что при увеличении кислотности раствора до 6 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  достигается предел насыщения по растворимости скандия, а введение реагента-высаливателя, содержащего одновременно ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , приводит к более полному осаждению скандия с одновременным отделением от многих примесей. Таким образом, удалось найти условия отделения скандия от примесей с максимальным выходом скандия в осадок. При достаточно небольшом исходном содержании скандия 1-1.5 г/дм<sup>3</sup> достигнуто остаточное содержание Sc 10-100 мг/дм<sup>3</sup> [3].

Дальнейшая очистка соединений скандия разрабатывается авторами с применением наиболее перспективных, по-нашему мнению, экстракционных систем в микрокапсулированном состоянии. В настоящее время микрокапсулированные экстрагенты (МК) зарекомендовали себя как дешевые, удобные и экологичные материалы, способные извлекать металлы из сложных по химическому составу растворов, трудноочищаемых от взвесей и склонных к эмульгированию [4]. От жидких экстрагентов и ионообменных смол их отличает пожаробезопасность, морозостойкость, удобство при перевозке и хранении, простота аппаратурного оформления процессов извлечения и концентрирования. С помощью метода непосредственного введения экстрагента в полимерную матрицу в процессе ее синтеза нами были получены сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие краун-эфир, фосфорорганические соединения и их смеси.

Экстракционная способность синтезированных материалов оценена по степени извлечения скандия и других редких металлов из серноокислых растворов в статическом режиме. Оптимальные условия экстракции отработывались, варьируя концентрацию кислоты, время экстракции и солевые добавки. Синтезированные МК были испытаны на экстракционную активность относительно ряда редких рассеянных элементов. Методом ИК-спектроскопии были изучены особенности взаимодействия экстрагентов, заключенных в полимерную матрицу, с ионами металлов. Обнаружено, что при использовании смесей экстрагентов происходит блокирование активных центров обоих экстрагентов с возникновением антисинергетного эффекта, а степень извлечения металла снижается. Но, например, взаимодействие иттрия с ТБФ препятствует образованию тройного комплекса ТБФ-ДБ18К6-Sc, а с ДБ18К6, наоборот, создает возможность реализации катионной экстракции скандия Д2ЭГФК [4].

Концентрирование циркония в растворах после извлечения скандия происходит на нескольких этапах очистки скандийсодержащих растворов (см. рис.1). Первое основное содержание выводится в виде титан-циркониевого концентрата на стадии первой гидролитической очистки скандийсодержащих растворов. Такой концентрат уже содержит практически 15-20%  $\text{ZrO}_2$ , а также титан в виде гидроксидов.

Последующее накопление циркония происходит при обороте растворов серноокислого вскрытия и осаждения скандийсодержащих концентратов при их очистке методом осаждения – высаливания. Концентрация циркония в оборотных серноокислых растворах достигает 20-40 г/дм<sup>3</sup>, что является вполне приемлемым для осаждения фторидных солей. Условия ведения процессов извлечения и концентрирования циркония и особенности влияния компонентного состава в таких системах требуют детальной проработки. В настоящее время уже выявлены направления для получения фторидных солей циркония с содержанием примесей менее 10%. Введением раствора, содержащего  $\text{KF}$  и  $\text{HF}$  (или  $\text{NaHF}_2$ ), получен комплексный фторид циркония  $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$  (рис.2). Основными примесями такого продукта являются ионы натрия и сульфат-ион как остатки маточного раствора, которые после тщательной отмывки легко удаляются. Такой фторидный циркониевый концентрат уже может найти своего потребителя.

При значительном остаточном содержании скандия в серноокислом растворе после выделения скандия циркониевый концентрат может содержать до 2-5%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . В то же время серноокислый раствор после повторной очистки скандия высаливанием (для получения в прокаленном оксиде содержания 98-99%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) также содержит остаточное количество циркония – более 2-3 г/дм<sup>3</sup>. Но удовлетворительных результатов по концентрированию циркония из обедненного цирконийсодержащего раствора нами не получено. По-видимому, не достигается предельного насыщения раствора ионами приводящего к избирательному выделению комплексных фторидов циркония даже в присутствии ионов-осадителей.

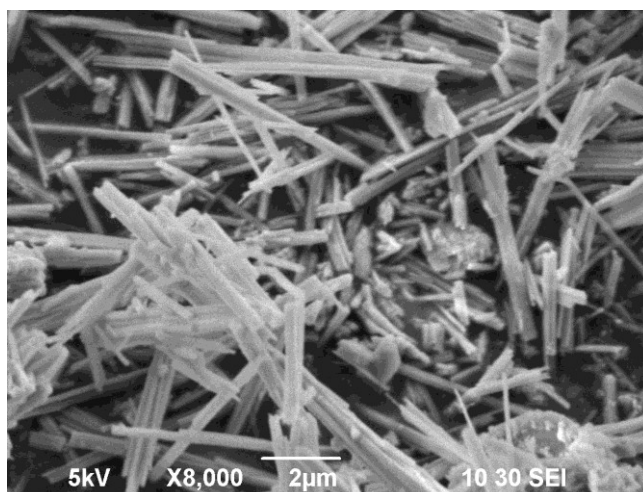


Рис.2. Фторидный циркониевый концентрат, увеличение x8000

Работы в направлении очистки концентратов скандия и циркония нами продолжаются и практически в реальном режиме отрабатываются в укрупненных опытно-промышленных условиях. Однако получаемые концентрационные интервалы содержания целевых редких металлов варьируются зачастую в очень широких пределах. Поэтому сложность и многокомпонентность растворов переработки техногенных отходов, в том числе и красных шламов глиноземного производства, наталкивает химиков на необходимость поиска новых направлений и выбор сочетания уже известных способов разделения целевых компонентов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УрО РАН, проект № 15-11-3-20.

#### Литература

1. Петров И.М. Перспективы развития мирового рынка РЗМ // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: сб. материалов междунар. науч.-практич. конф. М.: ОАО «ИНСТИТУТ ГИИЦВЕТМЕТ», 2015. С. 13-15.
2. Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытное-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75-79.
3. Пат. 2478725 Рос. Федерация, С22В59/00, С01F17/00, С22В3/06(2006.01). Способ получения оксида скандия / Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. № 2011137733/02; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.
4. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения РЗЭ // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 44-48.

#### Сведения об авторах

**Пасечник Лилия Александровна,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru

**Широкова Алла Геннадиевна,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**Медянкина Ирина Сергеевна,**

Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, lysira90@mail.ru

**Яценко Сергей Павлович,**

д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, yatsenko@ihim.uran.ru

**Pasechnik Liliya Alexandrovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru

**Shirokova Alla Gennadijevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Mediankina Irina Sergeevna,**

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, lysira90@mail.ru

**Yatsenko Sergei Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, yatsenko@ihim.uran.ru

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА ЭКСТРАКЦИЕЙ СИНЕРГЕТИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ И АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

*А.М. Петрова, А.Г. Касиков*

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

### Аннотация

Изучена экстракция Re(VII) и Mo(VI) смесями ТАА с 2-октанолом и 2-ундеканолом из азотнокислых растворов. Установлено, что в сравнении с традиционным экстрагентом – смесью ТАА с октиловым спиртом – наблюдается незначительный синергетический эффект при экстракции рения (синергетический фактор  $\leq 1.5$ ), при экстракции молибдена коэффициенты распределения практически не меняются. Максимальная селективность наблюдается для смесей ТАА с 2-октанолом в слабокислых растворах (коэффициент разделения  $\beta(\text{Re}/\text{Mo}) \sim 10^3$  при 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ ), которая с ростом кислотности водной фазы резко снижается. Увеличение концентрации ТАА в экстрагенте ведет к возрастанию  $\beta(\text{Re}/\text{Mo})$ , концентрация кетона в смеси мало влияет на экстракцию Re(VII) и Mo(VI). Также установлено, что по сравнению с традиционными смесями со спиртом смеси ТАА с кетонами обладают лучшими гидродинамическими характеристиками и являются перспективными экстрагентами для технологического применения.

### Ключевые слова:

*жидкостная экстракция, рений, молибден, третичные амины, кетоны.*

## RECOVERY OF RHENIUM (VII) AND MOLYBDENUM (VI) BY SOLVENT EXTRACTION WITH SYNERGISTIC MIXTURES OF TERTIARY AMINES AND ALIPHATIC KETONES FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

*A.M. Petrova, A.G. Kasikov*

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

### Abstract

Extraction of Re(VII) and Mo(VI) by mixtures of TAA with 2-octanone and 2-undecanone from nitric acid solutions, was investigated. It was found that in comparison with the conventional extractant – a mixture of TAA with octyl alcohol – there is a slight synergistic effect in rhenium solvent extraction (synergistic enhance factor  $\leq 1.5$ ), molybdenum distribution ratios remain virtually unchanged. Maximum selectivity was observed for mixtures of TAA with 2-octanone in weak acidic solutions (separation factor  $\beta(\text{Re}/\text{Mo}) \sim 10^3$  in 1 mol/L of  $\text{HNO}_3$ ), which was significantly reduced with increasing aqueous phase acidity. Increasing the concentration of TAA in the extractant leads to growing of the  $\beta(\text{Re}/\text{Mo})$ , the concentration of ketone in the mixture has little effect on the extraction of Re(VII) and Mo(VI). It was also found that, compared with conventional mixtures of TAA and alcohol, mixtures with ketones have better hydrodynamic performance because of lower viscosity, that makes the extractants promising for industrial application.

### Keywords:

*synergistic solvent extraction (SX), rhenium, molybdenum, tertiary amine, ketone.*

Рений является частым спутником молибдена в природных и техногенных системах, поэтому в ренийсодержащих растворах гидрометаллургической переработки, как правило, присутствуют значительные количества молибдена. В частности, при переработке молибденитовых концентратов по схеме, включающей автоклавное вскрытие азотной кислотой, образуются растворы, содержащие порядка 8-9 г/л Mo, 1.5-5.5 г/л Fe, 0.5 г/л Cu и только 0.05-0.2 г/л Re [1, 2]. Одним из удобных способов выделения рения из подобных растворов является жидкостная экстракция [1].

Предпосылками для разделения металлов экстракцией являются различия в их ионном состоянии в водных растворах. Рений(VII) в растворах образует устойчивый во всех областях pH перренат-анион  $\text{ReO}_4^-$  вне зависимости от концентрации металла в растворе [3]. Молибден отличается более сложной химией водных растворов. Ионное состояние Mo(VI) зависит от его концентрации и pH водной фазы. При концентрации металла менее  $10^{-4}$  моль/л молибден в растворе существует в виде мономерных ионных форм, в более концентрированных растворах при pH 2-6.5 молибден образует полимерные формы типа  $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{23}\text{OH}^{5-}$  и т.п. [4-7], как правило, с отрицательным зарядом. Соответственно, такие полианионы достаточно хорошо экстрагируются анионообменными реагентами. Например, известно, что третичные амины (например Alamine 304-1) из слабокислых сульфатных (pH>0.4) [8] и нитратных (pH>1) [3] растворов эффективно экстрагируют как рений, так и молибден. Поэтому возможность разделения этих элементов экстракцией из



слабокислых растворов маловероятна. С понижением pH тенденция к образованию полимерных форм, содержащих фрагмент  $\text{MoO}_4^{2-}$ , снижается, и при pH=0 до 90% молибдена существует в растворе в виде катионных комплексов типа  $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [6, 7]. Однако, по данным [4, 7], в присутствии комплексообразующих минеральных кислот Mo(VI) способен образовывать анионные комплексы. Например, в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  установлены формы типа  $\text{MoO}_2(\text{HSO}_4)_2$  and  $\text{MoO}_2(\text{HSO}_4)_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (6 моль/л  $\text{HCl}$ ) and  $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  (12 моль/л  $\text{HCl}$ ) [4]. Отмечено, что в солянокислых растворах комплексообразование протекает более активно, чем в сернокислых растворах. В азотнокислых растворах, по-видимому, комплексообразования не происходит. Отмечено [9] лишь, что увеличение концентрации  $\text{HNO}_3$  ведет к снижению степени полимеризации молибдена(VI) в растворе.

Таким образом, имеются некоторые предпосылки для разделения рения и молибдена экстракцией из кислых растворов (pH≤0) анионообменными экстрагентами, причем азотно- и сернокислые растворы являются более перспективными средами для этих целей.

В технологии рения наиболее распространены анионообменными экстрагентами на сегодняшний день являются третичные амины [1]. Возможность разделения рения и молибдена экстракцией аминами изучалась некоторыми исследователями [1, 10-11]. В частности, в [10] установлено, что с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 0.1 до 3.0 моль/л в водной фазе коэффициенты распределения рения ( $D_{\text{Re}}$ ) и молибдена ( $D_{\text{Mo}}$ ) при экстракции 0.2 моль/л TOA с добавкой *n*-октанола снижаются в разной степени, и коэффициент разделения элементов ( $\beta_{\text{Re/Mo}}=D_{\text{Re}}/D_{\text{Mo}}$ ) увеличивается более чем на порядок. Кроме того, при добавлении в систему сульфата натрия селективность процесса значительно увеличивается, коэффициент разделения при экстракции из 3-молярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащего 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , достигает  $\sim 10^3$ . В работе [11] изучалась экстракция рения и молибдена из растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  в широком диапазоне кислотности (от pH 4 до 4-8 н.) экстрагентами на основе третичных аминов ДОМА (ди-*n*-октилметиламин) и TOA. Из данных работы следует, что TOA обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к обоим элементам. Показано, что для разделения рения и молибдена более перспективны серно- и азотнокислые растворы, где молибден эффективно экстрагируется 0.05 моль/л TOA в толуоле лишь в слабокислой области: при pH=1.8-2.5 для  $\text{HNO}_3$  и при pH=1.1-2.4 для  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Из солянокислых растворов молибден эффективно извлекается при  $\text{C}(\text{HCl})>2$  моль/л за счет образования хорошо экстрагируемого анионного комплекса  $\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  [11]. Сообщается, что при экстракции 0.05 моль/л ДОМА или TOA в толуоле из сернокислых растворов, содержащих 2-3.5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\sim 10^{-4}$  моль/л рения и молибдена, достигались коэффициенты разделения  $\beta_{\text{Re/Mo}}\sim 10^3$ . В [1] описана экстракционная схема селективного выделения рения из азотнокислых растворов автоклавного выщелачивания молибденитовых концентратов, содержащих (г/л): Mo – 8.7, Re – 0.19, Fe – 5.5,  $\text{SiO}_2$  – 0.45,  $\text{NO}_3^-$  – 5.25; общая кислотность 4.5 моль/л. В качестве экстрагента использовали 2.5%-й раствор третичного амина марки N245 (смесь третичных алкиламинов) в керосине с добавкой 10% алифатического спирта. При этом за 6 ступеней противоточной экстракции удалось селективно извлечь рений в экстракт на 99.8%, коэффициент разделения Re/Mo составил  $\beta_{\text{Re/Mo}}\sim 10^4$ .

Из обзора литературы следует, что жидкостная экстракция третичными аминами является достаточно перспективным процессом для отделения рения от молибдена в кислых средах. Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется изучению синергетической экстракции рения смесями на основе третичных аминов [12-14]. С учетом полученных нами данных о наличии синергетического эффекта при экстракции рения(VII) смесями третичных аминов с кетонами из сернокислых растворов [15] было интересно изучить свойства таких экстракционных смесей в азотнокислых растворах, а также селективность процесса экстракции рения в присутствии молибдена, чему и посвящена настоящая работа.

В качестве экстрагентов использовали смеси на основе триалкиламина (ТАА) марки Mextral 336A (98.3% основного вещества; 43.1% триоктил- и 55.2% тридециламина; производство «Hallocherm», Китай) и алифатических кетонов – 2-октанона («Ч», производства ЗАО «Вектон», Россия) и 2-ундеканона (марки «≥98%» производства «Treatt», Англия) либо алифатических спиртов – 2-октанола («97%» производства «Ascog Organics») и технической смеси спиртов  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$  (Россия), а также углеводородный разбавитель марки «Shellsol T». Некоторые физико-химические свойства компонентов экстракционных смесей приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Некоторые физико-химические характеристики органических реагентов [16-18]

Реагент	Молярная масса, г/моль	Температура вспышки, °С	Растворимость, г/л, 20°С	Удельная плотность, г/см <sup>3</sup> , 20°С	Вязкость, мПа·с
Три- <i>n</i> -октиламин	353.7	145	0.05	0.810	10.62
Три- <i>n</i> -дециламин	437.8	121	Нет данных	0.800	Нет данных
2-октанол	130.2	71-76	0.96	0.825	Нет данных
2-октанон	128.2	52-62	0.90	0.809	1.05
2-ундеканон	170.3	89	0.02	0.817	1.82
Shellsol T	171	61	Нет данных	0.809	1.55

Рабочие растворы, содержащие рений(VII) и молибден(VI), готовили разбавлением концентрированных растворов соответствующих солей – перрената аммония и парамолибдата аммония с добавлением расчетных количеств концентрированных минеральных кислот. Концентрация металлов в исходных водных растворах преимущественно составляла  $\sim 10^{-3}$  моль/л. Все неорганические реагенты, использованные в работе, соответствовали квалификации не ниже «ч».

Экстракцию проводили в пробирках объемом 0.05 л при ручном встряхивании. Разделение фаз проводили в делительной воронке. Для перевода третичного амина в солевую форму и предотвращения дополнительного извлечения минеральной кислоты в процессе экстракции металлов экстрагент предварительно контактировали с раствором кислоты соответствующей концентрации при отношении органической и водной фаз O:B=1 в течение 5 мин.

Концентрацию кислот в растворах определяли титриметрически с фенолфталеином, концентрацию рения(VII) и молибдена(VI) – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (AAS ICP) на приборе «Plasma 400». Концентрацию металлов в органической фазе рассчитывали по разности между его содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Определение вязкости экстракционных смесей проводили с использованием вискозиметров типа ВПЖТ в условиях термостатирования.

Данные, полученные при сравнении экстракции традиционной смесью на основе ТАА и 2-октаноло в разбавителе и смесью ТАА с 2-октанолом из азотнокислых растворов, показали увеличение коэффициентов распределения рения(VII) при экстракции последней, синергетический фактор не превышает 1.5 (табл.2). Коэффициенты разделения Re(VII) и Mo(VI) достигают  $\sim 10^2$ - $10^3$  только при кислотности растворов 1-3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Замена 2-октанона в экстракционной смеси на более высокомолекулярный кетон 2-ундеканон мало влияет на экстракцию Re(VII), однако экстракция молибдена смесью 3 из концентрированных кислых растворов несколько выше, поэтому коэффициенты разделения ниже. И использование смеси 2 предпочтительнее для разделения Re(VII) и Mo(VI) в азотнокислых растворах.

**Таблица 2.** Влияние состава экстракционной смеси и концентрации  $\text{HNO}_3$  на показатели экстракции Re(VII) и Mo(VI)

$C(\text{HNO}_3)$ , моль/л	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
30% v/v ТАА +20% 2-октаноло в разбавителе (смесь 1)							
$D_1(\text{Mo})$	0.11	0.11	0.11	0.11	0.05	0.05	0.04
$D_1(\text{Re})$	69.00	16.50	6.00	3.04	1.53	0.91	0.75
$\beta(\text{Re/Mo})$	627.27	150.00	54.55	27.64	30.60	18.20	18.75
30% ТАА в 2-октаноне (смесь 2)							
$D_2(\text{Mo})$	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.05	0.05
$D_2(\text{Re})$	104.00	20.88	7.08	3.47	2.04	1.23	0.91
$\beta(\text{Re/Mo})$	945.45	189.82	64.36	31.55	18.55	24.60	18.20
30% ТАА в 2-ундеканоне (смесь 3)							
$D_3(\text{Mo})$	0.11	0.11	0.11	0.17	0.11	0.11	0.11
$D_3(\text{Re})$	99.00	20.00	6.78	3.29	1.73	1.10	0.75
$\beta(\text{Re/Mo})$	900.00	181.82	61.64	19.35	15.73	10.00	6.82
Синергетический фактор $D_{2/1}=D_2/D_1$ при экстракции Re(VII) смесями 1 и 2							
$D_{2/1}$	1.51	1.27	1.18	1.14	1.33	1.35	1.21

**Примечание.** O:B=1:1,  $t=5$  мин;  $C_{\text{исх.}}(\text{Re})\sim 10^{-3}$  моль/л;  $C_{\text{исх.}}(\text{Mo})\sim 10^{-3}$  моль/л.

Ранее нами было установлено, что с возрастанием концентрации 2-октанона в экстрагенте на основе третичного амина коэффициенты распределения Re(VII) при экстракции из сернокислых растворов заметно возрастают [15]. При экстракции из азотнокислых растворов такая зависимость выражена значительно слабее (рис.1а). На экстракцию Mo(VI) концентрация кетона практически не влияет. Таким образом, максимальный коэффициент разделения металлов реализуется при использовании бинарной смеси ТАА с кетоном.

На рисунке 1б представлены данные по влиянию концентрации ТАА на коэффициенты распределения Re(VII) и Mo(VI) при экстракции из 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Как видно из рисунка, с увеличением концентрации амина в экстрагенте коэффициенты распределения Re(VII) заметно увеличиваются, при этом экстракция Mo(VI) возрастает незначительно. Соответственно, коэффициенты разделения металлов максимальны при высокой концентрации амина, и для разделения Re(VII) и Mo(VI) в азотнокислой среде целесообразно использовать концентрированные растворы ТАА в кетоне.

Выбор концентрации амина в экстрагенте зависит от гидродинамических требований к экстракционной технологии. Гидродинамика процесса определяется в основном физико-химическими свойствами используемого экстрагента. Нами было установлено, что замена алифатических спиртов в экстракционной смеси на основе ТАА на кетоны приводит к изменению ее вязкости и плотности. На рис.1 представлены результаты измерения вязкости (а) и плотности (б) экстракционных смесей различных типов. Как видно из рисунка, с ростом концентрации

модифицирующей добавки в смеси 30% ТАА в разбавителе вязкость экстрагента в случае алифатического спирта возрастает, а с кетоном – несколько снижается. Для плотностей установлена обратная зависимость (рис.1б). Более низкая вязкость обеспечивает смесям амина с кетонами лучшие гидродинамические характеристики и делает их перспективными экстрагентами с точки зрения интенсификации технологических процессов.

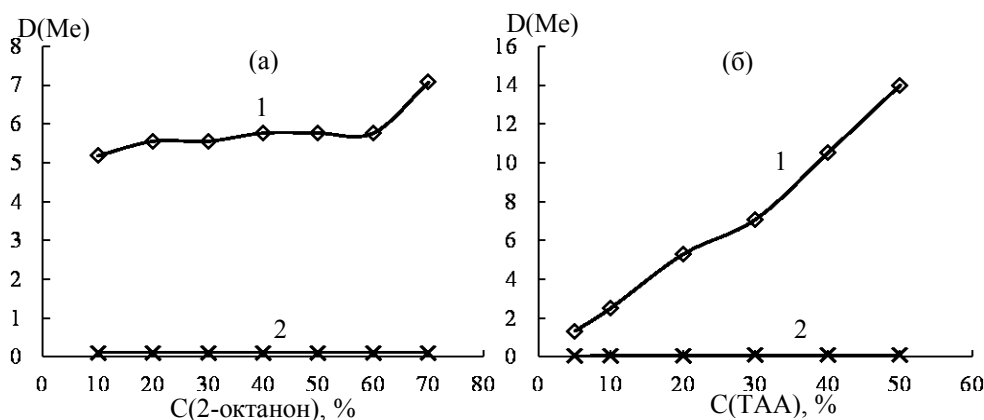


Рис.1. Влияние концентрации 2-октанона (а) и ТАА (б) на коэффициенты распределения и разделения  $\text{Re(VII)}$  и  $\text{Mo(VI)}$  при экстракции 30% ТАА в разбавителе при экстракции из  $\text{HNO}_3$ :

$C(\text{HNO}_3) = 3$  моль/л;  $O:B = 1:1$ ;  $t = 5$  мин;  $C_{\text{исх.}}(\text{Re}) \sim 10^3$  моль/л;  $C_{\text{исх.}}(\text{Mo}) \sim 10^3$  моль/л; 1,  $\diamond$  – рений; 2,  $\times$  – молибден

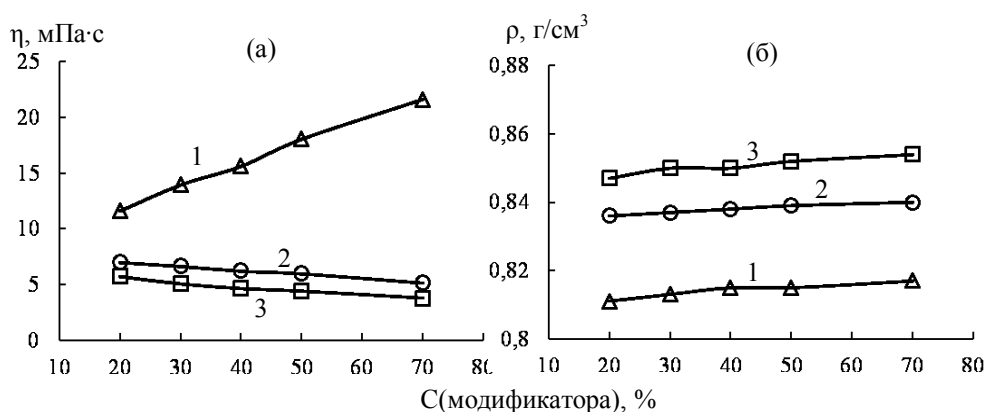


Рис.2. Влияние вида и концентрации модификатора на вязкость (а) и плотность (б) органических смесей, содержащих 30% ТАА (в солевой форме) + модификатор в разбавителе при  $30^\circ\text{C}$ .

Модификатор: 1,  $\Delta$  – техническая смесь спиртов  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ ; 2,  $\circ$  – 2-октанон; 3,  $\square$  – 2-ундеканон

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что смеси ТАА с алифатическими кетонами являются перспективной альтернативой традиционным экстрагентам на основе третичных аминов, содержащих в качестве модификатора добавку алифатического спирта, для экстракции рения из азотнокислых растворов. Они обеспечивают более высокую селективность экстракции рения в присутствии молибдена и лучшие гидродинамические характеристики процесса.

#### Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. *Металлургия рения*. М.: Наука, 2007. 298 с.
2. Separation of rhenium and molybdenum from molybdenite leach liquor by the solvent extraction method / A. Khoshnevisan, H. Yoozbashizadeh, M. Mohammadi, A. Abazarpoor // *Minerals and Metallurgical Processing*. 2013. Vol. 30, N 1. P. 53-58.
3. Межов Э.А. *Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями*. М.: Атомэнергоиздат, 1999. 376 с.
4. Manseung L., Seongho S., Myungho L. Equilibria and ion exchange of molybdenum(VI) from strong acid solution // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. Vol. 32, N 10. P. 3687-3691.
5. Molybdenum(VI) equilibria in different ionic media. Formation constants and thermodynamic quantities / J.J. Cruywagen, A.G. Draaijer, J.B.B. Heyns, E.A. Rohwer // *Inorganica Chimica Acta*. 2002. Vol. 331. P. 322-329.
6. Mononuclear, polynuclear, and cluster complexes of molybdenum and their reactions as models of biochemical systems and processes / I.A. Dement'ev, A.O. Kozin, Yu.V. Kondrat'ev, D.V. Korol'kov, A.A. Proyavkin // *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. Vol. 77, No. 5. P. 822-843.

7. Tkac P., Paulenova A. Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of selected extraction systems // Separation Science and Technology. 2008. Vol. 43. P. 2641-2657.
8. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-1 / P.K.Parhi, Kyung-Ho Park, Hong-In Kim, Jin-Tae Parkn // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 105. P. 195-200.
9. Extraction of molybdenum from nitric acid solutions with tributyl phosphate / N.D. Goletskii, B.Ya. Zilberman, A.A. Lumpov, E.A. Puzikov et al. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, No. 1. P. 43-54.
10. Экстракция рения и молибдена триоктиламином из серноокислых растворов / А.А. Зайцев, И.А. Лебедев, С.В. Пирожков, Г.Н. Яковлев // ЖНХ. 1963. Т. 8, вып. 9. С. 2184–2186.
11. Анохина Г.Г., Агринская Н.А., Петрашень В.И. Экстракция молибдена(VI) и рения(VII) третичными аминами из растворов минеральных кислот // ЖНХ. 1970. Т. 15, вып. 1. С. 155-160.
12. Synergistic extraction of rhenium(VII) and molybdenum(VI) with mixtures of bis-(3,5-dimethylhexyl-4-methylhexyl)amine and tributylphosphate / Ying Xiong, Wei-jun Shan, Zhen-ning Lou et al. // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. Vol. 32(3). P. 193-197.
13. Cao Zhan-fang, Zhong Hong, Qiu Zhao-hui. Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. P. 153-157.
14. Yu Shuqiu, Chen Jiayong (Chia-Yung Chen). Mechanism of synergistic extraction of rhenium(VII) by primary amines and neutral phosphorus esters // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 14(1). P. 115-126.
15. Petrova A.M., Kasikov A.G. Rhenium(VII) solvent extraction with mixtures of tertiary amine and oxygen-containing extractants from sulphate media // Proceeding of The 6th International Conference of Hydrometallurgy (ICHM'14) (Beijing, China, 16-19 oct. 2014). P. 399-418 [electronic book].
16. Sigma Aldrich [Electronic resource]: site. URL: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (access date: 14.10.2015).
17. Guidechem Chemical Network [Electronic resource]: site. URL: [www.guidechem.com](http://www.guidechem.com) (access date: 14.10.2015).
18. PubChem [Electronic resource]: site. URL: [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov) (access date: 14.10.2015).

#### **Сведения об авторах**

##### **Петрова Анна Михайловна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [Petrova\\_am@mail.ru](mailto:Petrova_am@mail.ru)

##### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [Kasikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:Kasikov@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Petrova Anna Mihailovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [Petrova\\_am@mail.ru](mailto:Petrova_am@mail.ru)

##### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [Kasikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:Kasikov@chemy.kolasc.net.ru)

УДК 542.61

## **ГИДРАЗИД ТРЕТКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ГВИК 59 КАК ЭКСТРАГЕНТ ДЛЯ Ni и Co ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕД**

**А.В. Радушев<sup>1</sup>, В.Н. Ваулина<sup>1</sup>, А.В. Харитонова<sup>1</sup>, Б.Д. Халезов<sup>2</sup>, А.В. Катаев<sup>1</sup>, А.С. Гаврилов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

Показана возможность прямой экстракции Ni и Co из сульфатных растворов перколяционного выщелачивания окисленной Ni-руды Серовского месторождения с содержанием, мг/л: Ni – 19.164; Co – 64.4; Mn – 1.896; Fe – 3.3; Cu – 1.0 и других элементов фона; pH=2.3. Использовали 0.4 М раствор ГВИК 59 (гидразид неокрбонных кислот C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub>) в керосине и смеси керосин – 2-этилгексанол (7:3). При соотношении фаз (1:1) извлекается за одну ступень 97-98% Ni<sup>2+</sup> и 86-88% Co<sup>2+</sup>. Частично соэкстрагированные Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> удаляют из органической фазы промывкой водой; Co<sup>2+</sup> реэкстрагируют 0.5 М HCl, а Ni<sup>2+</sup> – 4 М HCl в 2-3 ступени при соотношении фаз (1:1). Сопоставленные свойства ГВИК 59 и Цианекс 301 свидетельствуют о существенных преимуществах ГВИК 59.

#### **Ключевые слова:**

гидразиды, трет-карбонвые кислоты, экстракция, никель, кобальт, сульфатные растворы, выщелачивание руд.

# QUIK 59 TRITERPENOIC ACIDS HYDRAZIDE AS A EXTRACTANT FOR Ni AND Co FROM ACIDIC SULPHATE MEDIA

A.V. Radushev<sup>1</sup>, V.N. Vaulina<sup>1</sup>, A.V. Kharitonova<sup>1</sup>, B.D. Khalezov<sup>2</sup>, A.V. Kataev<sup>1</sup>, A.G. Gavrilov<sup>2</sup>

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia  
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

## Abstract

A possibility to directly extract Ni and Co ions from sulphate solutions obtained via percolation leaching of oxidized nickel ores from the Serov ore deposit with contents, mg/l: Ni – 19.164; Co – 64.4; Mn – 1.896; Fe – 3.3; Cu – 1.0, and other background elements; pH=2.3. 0.4 Mol solution of QUIK 59 (C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> carboxylic acid hydrazide) in kerosene and in the kerosene/2-ethylhexanol mix at the ratio 7:3, was used. At the phase ratio 1:1, the one-stage extraction process affords the 97-98% yield of Ni<sup>2+</sup> and the 86-88% yield of Co<sup>2+</sup>. The partially extracted Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions are removed from the organic phase by means of water rinsing; Co<sup>2+</sup> ions are re-extracted with use of 0.5 M solution of HCl, Ni<sup>2+</sup> ions – with use of 4 M solution of HCl and of the 2-3 stage process at the phase ratio 1:1. The compared properties of QUIK 59 and Cyanex 301 evince appreciable advantages of QUIK 59.

## Keywords:

hydrazides, tert-carboxylic acid, extraction, nickel, cobalt, sulfate solutions, leaching of ores.

Прямая экстракция Ni и Co с отделением их от основных спутников (Fe, Al, Cr, Ca, Mg и др.) из кислых сред с pH < 1.5-2.5 является до настоящего времени нерешенной проблемой [1]. По существу, единственным реагентом, подходящим для решения такой задачи, является на сегодня ди(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновая кислота (Цианекс 301) в виде 0.4 М раствора в углеводородном разбавителе [2]. Однако вследствие внушительного списка технологических недостатков, присущих Цианекс 301, он не получил промышленного применения, хотя и был испытан на опытной установке в Новой Каледонии [3].

В ИТХ УрО РАН в 2010-2013 гг. в качестве альтернативы Цианекс 301 был разработан экстрагент ГВИК 59, относящийся к гидразидам фракции C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> трет-карбоновых кислот Versatic [4]. ГВИК 59 в виде 0.4 М раствора в керосине или смеси керосин – 2-этилгексанол (7:3) при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=1:1 испытан (1:1) для экстракции Ni и Co из сульфатного раствора, полученного перколяцией руды Серовского месторождения. Состав раствора, мг/л: Ni – 19.164; Co – 64.4; Mn – 1.896; Fe – 3.3; Cu – 1; pH=2,3; другие элементы-спутники не определяли.

Извлечение Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> с изменением pH представлено на рис.1. При соотношении фаз V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=1:1, никель извлекается на 97-98% при pH ≥ 2, а Co<sup>2+</sup> – на 86-88% в одну ступень. Соэкстрагируются в этих условиях не более 5-7% Mn, частично Fe<sup>3+</sup> и хорошо – Cu<sup>2+</sup>. Расслаивание в смеси растворителей 10 мин, в керосине – 30 мин, t=20-25°C.

На рисунке 2 представлены результаты реэкстракции Ni<sup>2+</sup> в зависимости от числа промывок (n) и состава водной фазы. Никель мало переходит, даже за 5 промывок, в воду, 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.5 М HCl. Зато хорошо в одну ступень, удаляются водой Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и не более 20% Co<sup>2+</sup>, а 0.5 М HCl – Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и весь Co<sup>2+</sup>. Никель (+2) реэкстрагирует в 2-3 ступени 4 М HCl или 4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; поведение меди (+2) при реэкстракции не исследовано.

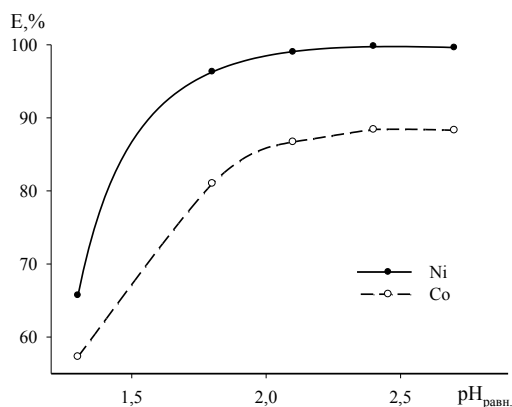


Рис.1. Зависимость степени экстракции ионов металлов от pH<sub>равн.</sub> 0.4 М раствором ГВИК 59 в керосине с добавкой 30 % 2-ЭГ. V<sub>о</sub> :V<sub>в</sub> = 1:1; τ<sub>э</sub> = 5 мин

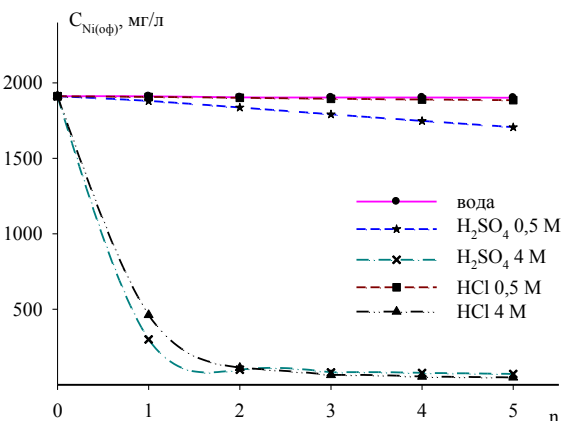
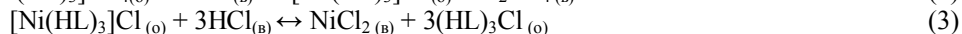
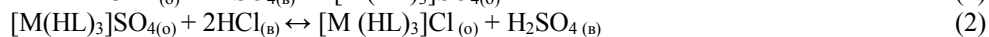
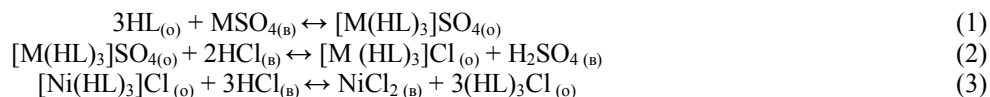


Рис.2. Зависимость полноты реэкстракции никеля(II) от количества ступеней (n) при соотношении фаз V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> = 1:1. τ<sub>э</sub> = 5 мин; C<sub>Ni(оф)</sub> рассчитывали по сумме 5 промывок

Таким образом, на реальном растворе выщелачивания Ni-руды показана принципиальная возможность селективного выделения Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в результате процессов экстракции – реэкстракции. В сравнении с Цианекс 301, ГВИК 59 не требует тщательного отделения Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> перед экстракцией Ni и Co; подогрева растворов до 55-60°C; отделения Mn<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup>; не нужна инертная атмосфера, реагент химически устойчив. Протекающие при экстракции, промывке 0.5 М HCl и реэкстракции Ni<sup>2+</sup> 4 М HCl процессы можно представить соответственно уравнениями (1-3):



Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы Уральского отделения РАН.

### Литература

1. Ритчи Г.М., Эмбрук А.В. Экстракция. Принципы применения в металлургии // Металлургия, 1983. 407 с.
2. Пат. США. Process for the extraction and separation of nickel and/or cobalt / Mihaylov I., Crause E., Landrau S.W., Luong C.V. № 5378262. 1995.
3. First nickel produced at Vale Goro project in New Caledonia. 11 august 2010 // SteelGuru [Electronic resource]: site. URL: <http://steelguru.com> (access date: 14.10.2015).
2. Пат. Рос. Федерация. Способ извлечения никеля(II) из водных кислых растворов, содержащих другие металлы / Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Стрельников В.Н., Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А., Пашков Г.Л. № 2485191, БИ № 17.

### Сведения об авторах

#### **Радусhev Александр Васильевич,**

д.т.н., Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, avradu@mail.ru

#### **Ваулина Вера Николаевна,**

к.х.н., Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, tveran79@mail.ru

#### **Харитоновa Анастасия Владимировна,**

к.х.н., Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, latendresse@mail.ru

#### **Катаев Алексей Владимирович,**

Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, alekseykatayev@gmail.ru

#### **Халезов Борис Дмитриевич,**

д.т.н., Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, halezov-bd@mail.ru

#### **Гаврилов Алексей Сергеевич,**

Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия

#### **Radushev Aleksandr Vasiljevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, avradu@mail.ru

#### **Vaulina Vera Nikolaevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, tveran79@mail.ru

#### **Kharitonova Anastasia Vladimirovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, latendresse@mail.ru

#### **Kataev Aleksey Vladimirovich,**

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, alekseykatayev@gmail.ru

#### **Khalezov Boris Dmitrievich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

halezov-bd@mail.ru

#### **Gavrilov Aleksey Sergeevich,**

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

## МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОГИДРОЛИЗ АЗОТНО- И СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ РЗЭ В ТЕХНОЛОГИИ ОТДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ

Т.А. Седнева, Э.П. Локшин

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

### Аннотация

Разработаны условия электрогидролиза совместных растворов церия и лантана (лантаноидов) с одновременной рекуперацией кислот и последующей термообработкой осадков, обеспечивающей селективное выщелачивание лантана (лантаноидов) на базе изучения фазовых переходов продуктов гидролиза, за счет увеличения разницы между растворимостью в разбавленных кислотах обезвоженного  $\text{CeO}_2$  и оксидных соединений лантана. Варьирование параметров синтеза обеспечивает получение нанодисперсных порошков разнообразного состава, часть из которых фотокаталитически активна в видимой области света.

### Ключевые слова:

церий, лантан, мембранный электрогидролиз, фазообразование, разделение, нанодисперсность, фотокаталитическая активность, видимый свет.

## MEMBRANE ELECTROHYDROLYSIS OF NITRIC- AND HYDROCHLORIC ACID REE SOLUTIONS IN CERIUM SEPARATION PROCESS

T.A. Sedneva, E.P. Lokshin

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

### Abstract

Conditions for joint electrohydrolysis of cerium and lanthanum (lanthanide) nitrate (chloride) solutions with simultaneous recuperation of the acid followed by heat treatment of precipitates, providing a selective leaching of lanthanum (lanthanides), occurring due to increasing difference between the solubility of dehydrated  $\text{CeO}_2$  in diluted acids and lanthanum oxide compounds, have been developed on the basis of findings on phase transitions in the hydrolysis products. By varying the synthesis parameters it is possible to produce nano-sized powders of different compositions, some of which are photocatalytically active in the visible light range.

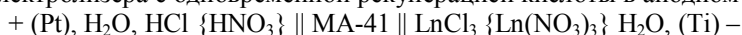
### Keywords:

cerium, lanthanum, electro-membrane hydrolysis, phase formation, separation, nano-size, photocatalytic activity, visible light.

Нанодисперсные порошки оксидов РЗЭ, в том числе Се, вследствие своих уникальных физико-химических свойств находят все большее применение в производстве полировальных порошков, люминофоров, полупроводниковых материалов, экологически предпочтительных аккумуляторных батарей, топливных элементов, красителей, электронных керамик, а также различных видов катализаторов [1]. Особый интерес вызывают каталитические свойства диоксида церия и нанокompозитов на его основе.

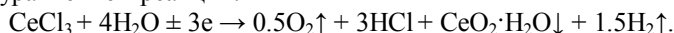
Во многих минеральных источниках сырья (лопарит, апатит, монацит, бастнезит) содержание  $\text{CeO}_2$  колеблется от 25 до 55% от  $\Sigma\text{Tg}_2\text{O}_3$ . Отделение церия, наиболее распространенного из РЗЭ, предусматривается на начальных стадиях переработки минерального сырья, т.е. сразу после вскрытия концентратов, что способствует значительному сокращению технологических потоков. Для успешного отделения Се от других трехвалентных РЗМ его необходимо окислить до  $\text{Ce}^{4+}$ .

В лаборатории исследован процесс мембранного электрогидролиза церия в азотно- и хлоридных растворах РЗЭ [2-4]. Способ позволяет получать высокодисперсные осадки оксидных соединений РЗЭ в катодном пространстве электролизера с одновременной рекуперацией кислоты в анодном по схеме:

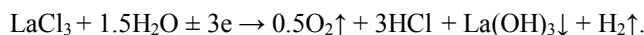


Цель работы – исследование фазовых переходов и дисперсности продуктов электромембранного гидролиза хлоридов Се и La и их совместных композиций, необходимых для получения как их наноразмерных оксидов фиксированного состава и свойств, так и для оптимизации существующих технологических схем на основе отделения Се выщелачиванием растворимых оксидных соединений лантаноидов.

Суммарный процесс электрогидролиза соли церия(III) в соответствии с химическим составом твердого продукта может быть описан уравнением реакции:



Электрогидролиз соли не меняющего валентности лантана(III) протекает до образования в катодите белого осадка  $\text{La}(\text{OH})_3$  гексагональной сингонии 1.87; 2.27; 3.21 и 5.65 Å по реакции:



Структура и фазовый состав полученных продуктов охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300), рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-3), термического анализа (ТГ, ДСК; NETZSCH STA 409 PC/PG с изолированной Pt-PtRh термопарой). Фазовое разнообразие осадков может быть использовано при выборе условий разделения металлов выщелачиванием более растворимой формы. Фотокаталитическую активность (ФКА) образцов оценивали фотоколориметрически (ФЭК-56 ПМ) по степени обесцвечивания красителя – ярко красного раствора восстановленного ферроина ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeSO}_4$ ).

Получаемый при электрогидролизе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  осадок желтого цвета является однофазным диоксидом церия(IV) –  $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с характеристическими рефлексамии 3.12, 1.91 и 1.63Å, неизменными как для гидратированного, так и подвергнутого термообработке при 400÷600°C дегидратированного  $\text{CeO}_2$  (рис. 1а, 2а) Термическая обработка  $\text{La}(\text{OH})_3$  сопровождается превращениями, промежуточным продуктом которых является образование при 400-500°C оксогидроксида пониженной кристалличности  $\text{LaOOH}$  (2.96 и 3.40Å), что может быть также основой для разделения совместно электроосажденных продуктов лантана и церия. Дальнейшее повышение температуры (рис.1б, 2б) сопровождается кристаллизацией оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  из аморфизированной матрицы. Окончательная дегидратация происходит при температурах выше 850°C. При этом формируется оксид  $\text{La}_2\text{O}_3$  гексагональной сингонии (1.64; 1.97; 2.98 и 3.40Å).

Процессы термического разложения продуктов гидролиза протекают согласно реакциям:

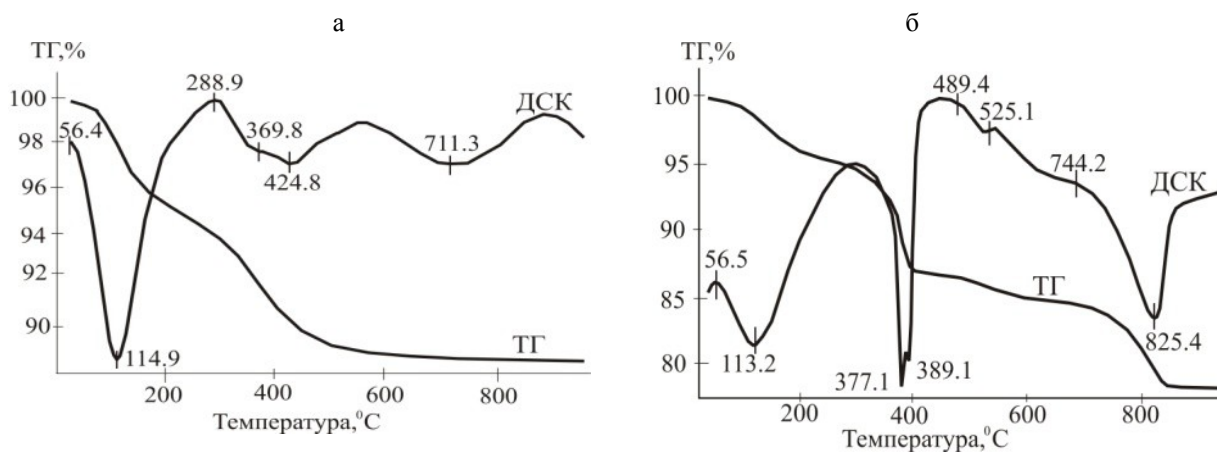
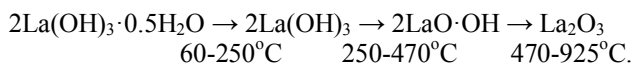
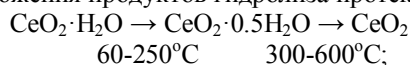


Рис.1. Термограммы продуктов электрогидролиза нитратов церия (а) и лантана (б)

Продукты электрогидролиза солянокислых солей церия и лантана, по данным РФА, похожи на соединения от электрогидролиза их азотнокислых солей [2-4].

Фазовые превращения были отслежены также и при электрогидролизе совместных растворов с различными соотношениями Ce/La, моль/моль [3, 4]. Удельная поверхность полученных осадков составляла 20÷70 м<sup>2</sup>/г, чему соответствуют порошки в наноразмерном диапазоне 8÷74 нм.

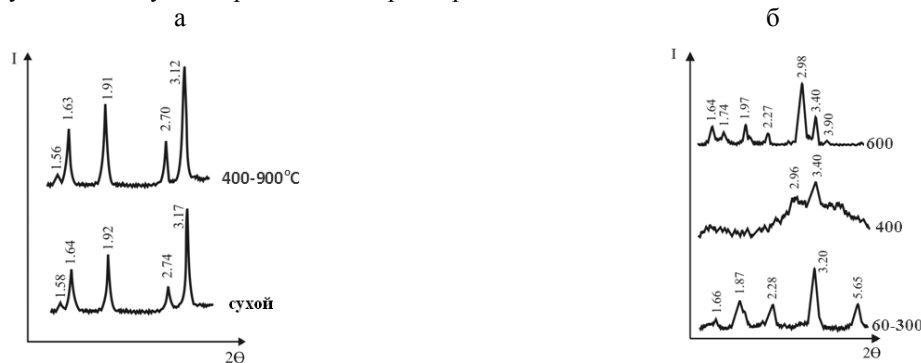


Рис.2. Рентгенограммы сухого и прокаленных (цифры при кривых, °C) продуктов электрогидролиза нитратов церия(а) и лантана (б)



Выщелачивание La из продуктов электрогидролиза осуществляли разбавленными растворами HNO<sub>3</sub> или HCl с концентрациями 5-10 г/л и 2-кратным избытком относительно стехиометрии реакции образования нормальной водорастворимой соли в течение 15 мин без нагревания (табл.1).

Установлено, что дегидратация CeO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O приводит к снижению растворимости CeO<sub>2</sub>. Так, при обработке порошков, высушенных при 80°C, растворами азотной кислоты извлечение церия в раствор составляет 5-19%. После термообработки выше 400°C – уменьшается до 0.03-0.26%. В то же время растворимость гидроксидных соединений лантана с повышением температуры термообработки несколько повышается. Наиболее эффективное разделение Ce и La наблюдается при обработке разбавленными растворами кислот осадков, подвергнутых предварительной термообработке при температурах от 400°C. Как установлено выше, продукты при этом представляют собой смесь дегидратированного диоксида церия и аморфизированную смесь продуктов дегидратации соединений лантана, включая оксигидроксид лантана LaOOH, отличающийся слабой кристалличностью. Формирование в осадках полуторного оксида лантана с повышением температуры до 700°C вновь снижает эффективность извлечения лантана в раствор выщелачивания. Следует заметить, что в опыте 400\* (табл.1) выщелачивание лантана из продукта электрогидролиза солянокислого раствора не было эффективным.

В таблице 2 и на рис.3 представлены результаты выщелачивания РЗЭ разбавленной азотной кислотой 50 г/л HNO<sub>3</sub> из продукта электрогидролиза раствора от переработки апатита, содержавшего, г/л: 172.3 ΣРЗЭ, 37.7 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 88.01 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7.85 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25.68 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.95 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.859 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.2 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.39 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.001 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.17 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.062 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.347 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.113 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Свободная удельная поверхность продуктов электрогидролиза колеблется примерно от 15 до 120 м<sup>2</sup>/г и указывает на высокую дисперсность порошков – не более 60 нм. Термообработка порошков при температурах 400-800°C сопровождается укрупнением кристаллитов до 80 нм.

**Таблица 1.** Извлечение Ce и La в раствор выщелачивания в зависимости от термообработки продуктов электрогидролиза их азотнокислого раствора (Ce/La) и условий выщелачивания (отношение Т:Ж = 1:25)

t, °C	Состав по РФА	Ce/La, моль/моль	C, г/л	Извлечение в раствор, %	
				Ce	La
80	CeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, La(OH) <sub>3</sub>	1:1	5	15	24
			10	19	27
80	CeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, La(OH) <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3:1	5	5.0	37
			10	6.4	52
400	CeO <sub>2</sub> , LaOOH	1:1	5	0.24	37
			10	0.26	33
400*	–	1:1	10	16	29
400	CeO <sub>2</sub> , LaOOH	3:1	5	0.03	55
			10	0.05	66
700	CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaOOH	1:1	5	0.17	32
			10	0.27	26
700	CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:1	5	0.09	59
			10	0.07	54
80	CeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, La(OH) <sub>3</sub>	1:1	5	18	26
			10	34	42
80	CeO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, La(OH) <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	3:1	5	10	85
			10	12	99
400	CeO <sub>2</sub> , LaOOH	1:1	5	0.07	99
			10	0.11	86
700	CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaOOH	1:1	5	0.35	26
			10	0.54	37
700	CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:1	5	0.09	56
			10	0.17	69

Максимальному концентрированию церия в осадке, 90.2% Ce (табл.2), соответствует и наибольший его переход в раствор – 10.3%. При этом в раствор выщелачивания переходит 91.7% трехвалентных РЗЭ. Далее этот показатель падает до 20.8% при обработке осадков при 600°C.

**Таблица 2.** Зависимость извлечения церия и РЗЭ в азотнокислый раствор из продукта электрогидролиза в зависимости от температуры его предварительной термообработки

t, °C	M, г	V, мл	Содержание в				% Ce к ΣРЗЭ в фильтрате	Извлечение в фильтрат, %	
			фильтрате, г/л		осадке, мас. %			ΣРЗЭ	Ce
			ΣРЗЭ	CeO <sub>2</sub>	ΣРЗЭ	CeO <sub>2</sub>			
80	0.41	19	23.6	2.7	9.82	90.2	10.3	91.7	10.2
300	0.48	19	17.3	0.98	33.6	66.4	5.36	67	3.7
400	0.59	19	13.2	0.12	41	59	0.90	50.4	0.45
600	0.87	20	50	0.05	44.4	55.6	0.99	20.8	0.2

Выявленные тенденции распределения РЗЭ при выщелачивании продуктов электрогидролиза азотнокислого раствора РЗЭ представлены на рис.3.

Таким образом, дегидратация продуктов совместного электрогидролиза нитратов церия и лантана, а также фазовые переходы: основной нитрат лантана – гидроксид и/или оксогидроксид и оксид лантана способствуют последующему разделению элементов за счет увеличения разницы между растворимостью в разбавленных кислотах дегидратированного  $CeO_2$  и оксидных соединений лантана, особенно  $LaOOH$ .

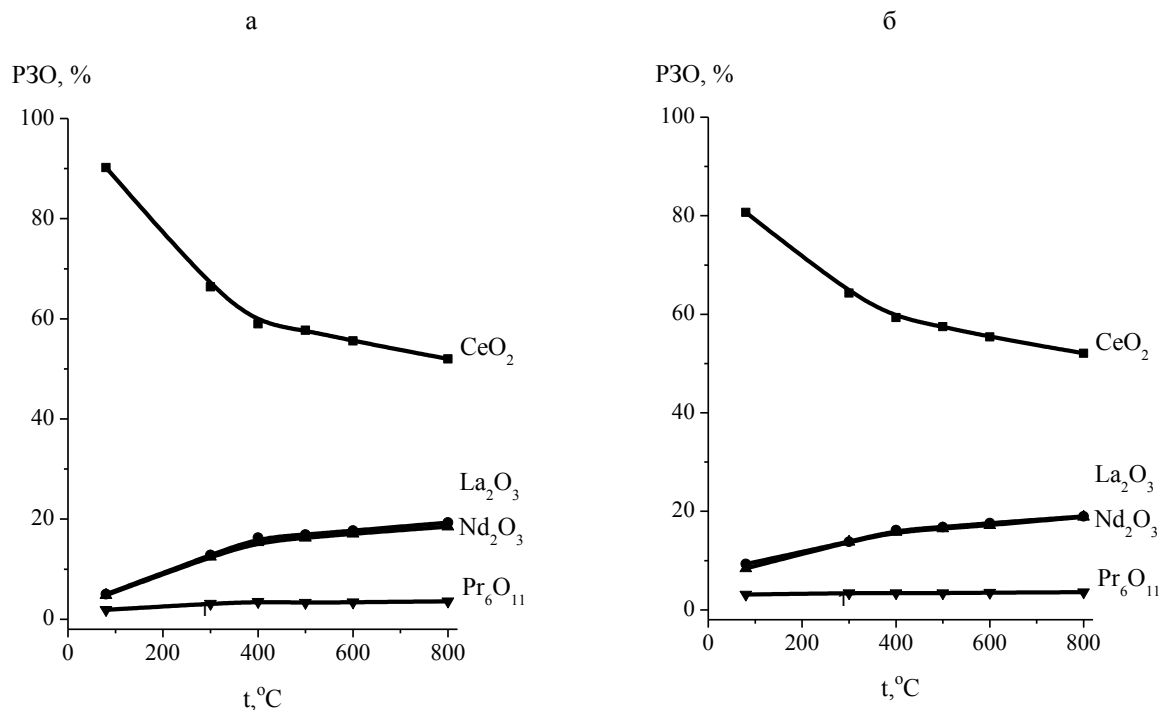


Рис.3. Влияние температуры предварительной термообработки продуктов электрогидролиза на состав продукта РЗЭ после выщелачивания азотной (а) или соляной (б) кислотами

Разделение церия и лантана, а также других РЗЭ подобным способом из твердых продуктов электрогидролиза совместного солянокислого раствора, к сожалению, не отличалось эффективностью, вероятно, по причине более сложной структуры осадка, что требует дальнейшей проработки.

В поисковых опытах показана фотокаталитическая активность некоторых полученных Ce-La-порошков с различным мольным соотношением оксидов Ce и La в видимой и ближней ИК-области солнечного спектра при  $\lambda \geq 670$  нм (табл.3).

Таблица 3. ФКА ( $E$ , %) продуктов электрогидролиза нитратов Ce и La в реакции деградации ферроина в зависимости от температуры термообработки ( $t$ , °C), соотношения Ce-La и фазового состава при облучении полным спектром от лампы накаливания ЛН-100 и фильтрованным светом с  $\lambda \geq 670$  нм

$t$ , °C	Фазовый состав	$d$ , нм	$E$ , %		$t$ , °C	Фазовый состав	$d$ , нм	$E$ , %	
			весь спектр	$\lambda \geq 670$ нм				весь спектр	$\lambda \geq 670$ нм
1Ce-0La					1Ce-3La				
80	$CeO_2 \cdot H_2O$	14	16	–	80	$CeO_2, La(OH)_2NO_3$	46	6.2	–
100	$CeO_2 \cdot nH_2O$	8	6.2	–	400	$CeO_2, LaOOH$	24	0	0
400	$CeO_2$	22	37	–	500	$CeO_2, LaOOH$	24	31	27
600	$CeO_2$	30	69	61	600	$CeO_2, LaOOH$	25	69	64
800	$CeO_2$	47	55	50	800	$CeO_2, LaOOH, La_2O_3$	55	65	57
1Ce-1La					3Ce-1La				
80	$CeO_2 \cdot H_2O, La(OH)_2NO_3$	13	4.0	0	80	$CeO_2 \cdot H_2O$	46	4.0	0
400	$CeO_2, La(OH)_3$	19	6.2	2	400	$CeO_2$	16	2.0	0
700	$CeO_2, La(OH)_3$	41	69	65	600	$CeO_2, La(OH)_3$	12	37	8
800	$CeO_2, La_2O_3$	57	31	0	800	$CeO_2, La(OH)_3$	46	31	0
0Ce-1La									
80	$La(OH)_3$	40	6.0	0	600	$LaOOH, La_2O_3$	29	77	73
500	$LaOOH, La_2O_3$	31	16	0	800	$La_2O_3$	74	69	65

Выявлена высокая ФКА ( $E$ , %) ряда Се- и/или La-содержащих оксидных продуктов при облучении светом с  $\lambda \geq 670$  нм ближней инфракрасной области.

### **Заключение**

Разработаны условия синтеза наноразмерных как индивидуальных, так и совместных оксидных продуктов церия и лантана фиксированного состава и дисперсности с использованием электромембранной технологии с одновременной рекуперацией кислот.

Изучены закономерности фазовых переходов при термической обработке продуктов гидролиза. В результате термообработки происходят дегидратация диоксида церия и соединений лантана (полуводного гидроксида или одноводного основного нитрата), а также аморфизация продукта в результате трансформации основной соли или гидроксида лантана в оксогидроксид лантана LaOОН, отличающийся слабой кристалличностью. В то же время растворимость оксидных соединений лантана относительно его основной соли в составе сухого продукта несколько повышается.

Варьирование параметров электрогидролиза и термообработки осадков обеспечивает получение наноразмерных порошков ( $10 \div 80$  нм) разнообразного состава, содержащих наряду с фазой гидратированного или обезвоженного диоксида церия  $\text{CeO}_2$  основную соль и/или гидроксид, оксогидроксид и оксид лантана. При этом термообработка не приводит к существенному сокращению поверхности порошков. Дегидратация продуктов совместного электрогидролиза нитратов церия и лантана, а также фазовые переходы основной нитрат лантана – гидроксид и/или оксогидроксид и оксид лантана способствуют последующему разделению элементов за счет увеличения разницы между растворимостью в разбавленных кислотах обезвоженного  $\text{CeO}_2$  и оксидных соединений лантана.

Определены условия не только получения осадков фиксированного состава, но и эффективной рекуперации при этом азотной кислоты. Перенос воды с нитрат-ионами в количествах 2-4 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{HNO}_3$  определяет возможность концентрирования кислоты до содержания 130-260 г/л  $\text{HNO}_3$  при достаточно высоких показателях электролиза: извлечение нитрат-ионов в анолит более 98%, выход по току 80-90% [2, 3].

Остается проблемой, требующей дальнейшей проработки, – эффективное разделение церия и лантана выщелачиванием продуктов электрогидролиза их совместного солянокислого раствора, при котором, вероятно, формируются оксидные структуры с более крепкими взаимными связями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.

### **Литература**

1. Nippon seramikkuusu kuokai gakujiutsu ronbunshi / Izu Noriya, Jtou Toshio, Shin Woosuck, Matsubara Ichiro, Murayama Norimitsu // J. Ceram. Soc. Jap. 2006. V. 114, № 1329. P. 418-420.
2. Пат. 2341459 Рос. Федерация, МПК С 01 F 17/00, С 25 В 1/00 (2006.01). Способ получения диоксида церия / Локшин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2007116405/15, заявл. 02.05.2007; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35.
3. Седнева Т.А., Локшин Э.П. Электромембранный гидролиз нитратов церия и лантана // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т.2, № 2. С. 105-113.
4. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Кадырова Г.И. Исследование продуктов электромембранного гидролиза солей церия и лантана // ХТ. 2013. № 3. С. 146-153.

### **Сведения об авторах**

#### **Седнева Татьяна Андреевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

#### **Локшин Эфроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

#### **Sedneva Tatiana Andrejevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

#### **Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ БОГАТЫХ РЗМ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник*

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### Аннотация

Введение РЗМ осуществляется высокотемпературной обменной реакцией солевого расплава и алюминия. Производился подбор наилучшего солевого состава. Метод инъекции технологического порошка в расплав алюминия является перспективным. Проведен ряд плавов в производственных условиях на ОАО «Каменск-Уральском металлургическом заводе». Показана технологичность инъекционного метода получения алюмо-скандиевых лигатур.

### Ключевые слова:

*инъекция, алюминий, скандий, иттрий, цирконий, фторид, хлорид, соли, порошок, сплав.*

## OBTAINING OF ALUMINUM ALLOYS ENRICHED WITH RARE EARTH METALS

*V.M. Skachkov, S.P. Yatsenko, L.A. Pasechnik*

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### Abstract

Addition of REM is carried out by high exchange reaction of the molten salt and aluminum. The selection of the best salt composition was conducted. A perspective method is the injection process of the powder in the aluminum melt. A number of melting was conducted at the production conditions at the JSC Kamensk-Uralsky Metallurgical Plant. Processability of the injection obtaining of the aluminoscandium alloys, was showed.

### Keywords:

*injection, aluminium, scandium, yttrium, zirconium, fluoride, chloride, salts, powder, alloy.*

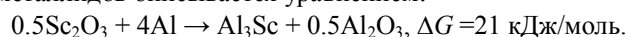
В практике получения стандартной алюмо-скандиевой лигатуры состава Al-2.0%Sc известны несколько различных способов. В ИХТТ УрО РАН разрабатываются также различные методы синтеза в зависимости от особенностей поставленной задачи. По брикетной технологии для получения стандартной лигатуры рекомендовано использовать шихту (патент РФ № 2124574), состоящую из фторида натрия, хлорида калия, фторида алюминия и оксида/фторида скандия. Температура обменной реакции не превышает 850°C, а металлургический выход достигает менее 77% от исходного содержания скандия в шихте. При жестких требованиях на содержания щелочных компонентов (ТУ не регламентирует их концентрации) авторами разработана технология синтеза лигатуры в расплаве фторида и хлорида кальция с использованием оксида или фторида скандия (патент РФ № 2361941). Повышенное содержание натрия или калия (больше  $8 \cdot 10^{-4}$  мас.%) приводит к значительному выходу брака продукции при последующей тонколистовой прокатке алюмо-скандиевых сплавов. Для крупномасштабного производства в промышленной индукционной печи ОАО «КУМЗ» совместно с разработчиками завода были разработаны состав шихты и условия получения алюмо-скандийсодержащей лигатуры (патент РФ № 2421537) способом инъекции технологического порошка в соответствующий алюминиевый сплав (марки 1545К, 1570). Технологический порошок вдували струей аргона при помощи установки «УФР-20» (рис. 1).



*Рис. 1. Промышленная установка «УФР-20» для инъекции технологического порошка в жидкий сплав (ОАО «КУМЗ»)*

Выдержка после перемешивания расплава при температуре 780-800°C составляла 20 мин. Шлак снимали при температуре  $\geq 730^\circ\text{C}$ . Расплав рафинировали флюсом «Экораф-8» с расходом 1 кг на 1 т расплава при одновременном продувании аргоном с последующим отстоем и снятием шлака. Метод инъекции позволяет значительно снизить концентрацию примесей в сплаве (исходный – числитель, после плавки – знаменатель, мас.%): Cu 0.01/0.0019; Si 0.05/0.03; Mn 0.01/0.003; Mg 0.01/0.0007;  $\text{H}_2$  2.5/0.2  $\text{cm}^3/100$  г. Содержание натрия в плавках ниже предельно допустимых концентраций составляло (от 60 до 66)  $\cdot 10^{-5}$  мас. % и кальция  $< 0.01$  мас. %. Опытные испытания на заводе свидетельствуют, что метод инъекции технологического порошка в жидкий сплав или алюминий с целью получения скандийсодержащих лигатур и сплавов – вполне рабочая и более экономичная технология по сравнению со стадийным процессом получения лигатуры в малом объеме [1]. Известно из литературы [2, 3], что часть скандия в алюминиевых сплавах можно заменить на другой легирующий компонент – цирконий, иттрий, гафний. С учетом этого авторами разработан способ легирования алюминия или сплавов на его основе методом инъекции углекислым газом технологического порошка из фторидов калия и алюминия, хлорида калия и одного или нескольких оксидов легирующих компонентов (Sc, Y, Hf, Zr). Способ сокращает время операции по растворению легирующих компонентов и использует невысокие температуры синтеза (патент РФ № 2534182). Указанные компоненты усиливают положительное действие скандия на алюминиевые сплавы. Например, в слоистых полуфабрикатах типа СИАЛ используют листы сплава Al-Li системы Al-Li-Cu-Mg. Для перевода меди в твердый раствор с целью повышения пластичности сплава в сплав вводят скандий, цирконий, серебро [4].

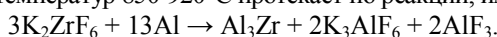
Получение сплавов, содержащих РЗМ, методом высокотемпературных обменных реакций с алюминием с учетом образования интерметаллидов описывается уравнением:



В присутствии в солевом расплаве фтористого алюминия идет реакция взаимодействия с образованием фтористого скандия и оксида алюминия:



С повышением температуры взаимодействие усиливается  $\Delta G^{1200^\circ\text{C}} = -49.9 \text{ кДж/моль}$  [5]. Получение алюмоциркониевой лигатуры в интервале температур 850-920°C протекает по реакции, имеющей экзотермический характер:

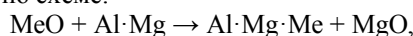


Скорость этих реакции возрастает с повышением температуры, но общий выход в алюминиевый сплав скандия, циркония, иттрия и гафния при повышении температуры ( $> 850^\circ\text{C}$ ) значительно снижается [6, 7].

В разработанных нами патентах выявлены оптимальные условия ведения технологии получения лигатур, соответствующих требованиям ГОСТ Р 53777-2010. Однако современные инновационные технологии все чаще ставят задачи по увеличению легирующих компонентов в алюминиевой лигатуре.

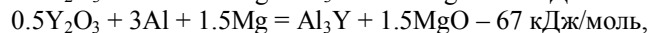
Растворимость РЗМ в алюминии резко снижается со снижением температуры расплава, а стремление повысить ее приводит к нецелесообразному с точки зрения экономики угару как солей вводимых металлов, так и самого алюминия. Поэтому для обогащения лигатуры чаще всего используют осаждение интерметаллидов (отстаивание в печи, центрифугирование и др.) с продолжением ведения синтеза методом высокотемпературных обменных реакций с алюминием в оптимальных условиях. В этом случае угар ценных компонентов намного ниже и позволяет получить лигатуры с высоким содержанием РЗМ.

К другим способам можно отнести восстановление металлов кальцием или магнием. С экономической точки зрения эти способы представляют наибольший интерес. Синтез алюминиевых лигатур восстановлением оксидов металлов магнием протекает по схеме:



где  $\text{Al} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Me}$  – лигатура;  $\text{MeO}$  – оксид легирующего металла.

Для восстановления скандия и иттрия по этой схеме с учетом образования интерметаллида свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ) составляет [8]:



что свидетельствует о возможности металлотермического синтеза лигатуры. Но магний (кальций) содержится не во всех алюминиевых сплавах, поэтому такие способы имеют ограниченное применение.

Интересен путь по совместному восстановлению компонентов комплексных лигатур, когда можно вырастить и отделить крупные интерметаллические соединения. Однако для укрупненного масштаба получения алюминиевых сплавов с РЗМ рекомендован способ инъекции технологических порошков с получением в печи нужного многокомпонентного сплава с одновременной значительной очисткой от примесей (Cu, Mn, Si, Na, Ca,  $\text{H}_2$  и др.). Нами уточнен состав присадок в технологические порошки. Выявлено, что использование фторидных солей РЗМ предпочтительней их оксидов в смесях, кроме того, метод инъекции сокращает число технологических операций приготовления сплава и позволяет получить лучшее распределение легирующих присадок при последующем литье в изложницу.

## Литература

1. Получение алюминий-скандевых сплавов методом инъекции технологических порошков в расплав / Б.В. Овсянников, С.П. Яценко, П.А. Варченя, В.М. Скачков // Технология металлов. 2011. № 5. С. 23-29.
2. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
3. Roysset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // Int. Mat. Rev. 2000. Vol. 50, № 1. P. 19-44.
4. Овсянников Б.В. Новый алюминий-литиевый сплав системы Al-Cu-Mg-Li(Ag, Sc), предназначенный для изготовления тонких листов и профилей // Цветные металлы. 2014. № 11. С. 90-94.
5. Москвитин В.И., Махов С.В., Напалков В.И. О возможности получения алюминий-скандиевой лигатуры в алюминийном электролизере // Технология легких сплавов. 1998. № 2. С. 33-36.
6. Махов С.В., Москвитин В.И., Попов Д.А. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из ZrO<sub>2</sub> в хлоридно-фторидных солевых расплавах // Цветные металлы. 2012. № 4. С. 43-46; 2014. № 11. С. 69-72.
7. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002. 376 с.
8. Синтез алюминий-литиевых лигатур с переходными и редкими металлами / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин, М.Б. Гейликман, Е.А. Брылевская // Цветная металлургия. 2011. № 4. С. 16-22.

## Сведения об авторах

### Скачков Владимир Михайлович,

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, vms@weburg.me

### Яценко Сергей Павлович,

д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, yatsenko@ihim.uran.ru

### Пасечник Лилия Александровна,

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru

### Skachkov Vladimir Mikhailovich,

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, vms@weburg.me

### Yatsenko Sergey Pavlovich,

Dc.Sc. (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, yatsenko@ihim.uran.ru

### Pasechnik Liliya Alexandrovna,

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru

УДК 669.334 :66.096

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СЫРЬЯ

**В.А. Сорокин<sup>1</sup>, А.Г. Касиков<sup>2</sup>, Ю.Н. Нерадовский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

## Аннотация

В АО «Кольская ГМК» проводится системная работа по повышению эффективности собственного производства, улучшению экологической обстановки в местах дислокации основных технологических объектов. При этом возникают проблемы адаптации новых схем к условиям действующего производства, требующие дополнительного изучения. В докладе приводятся результаты лабораторных опытов по моделированию процесса конвертирования штейна с исключением продувки расплава воздухом или КВС, показавшие хорошую сходимость полученных закономерностей с производственными данными.

## Ключевые слова:

АО «Кольская ГМК», конвертирование медно-никелевого штейна, шпурштейн, кобальт.

## RESEARCH OF FIRE REGULARITIES OF COPPER-NICKEL RAW MATERIALS REFINING

**V.A. Sorokin<sup>1</sup>, A.G. Kasikov<sup>2</sup>, Y.N. Neradovsky<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia

<sup>2</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

## Abstract

The JSC "Kola Mining Metallurgic Company" is performing systematic work to improve the efficiency of its own production, as well as the ecological situation in the locations of major technology projects. This raises the problem of adaptation of new schemes to the conditions of the existing production, requiring additional study. The report presents the results of laboratory experiments on modeling the process of converting matte without blowing or FAC, which showed good agreement with the obtained regularities of production data.

## Keywords:

JSC "Kola Mining Metallurgic Company", convert copper-nickel matte, shpurshteyn, cobalt.

В АО «Кольская ГМК» проводится системная работа по повышению эффективности собственного производства, улучшению экологической обстановки в местах дислокации основных технологических объектов. В частности, выполняется комплекс работ по освоению технологии брикетирования медно-никелевого концентрата. Данная технология в ближайшей и среднесрочной перспективе позволит исключить схему производства обожженных окатышей, характеризующуюся низкими технико-экономическими показателями процесса, связанными в том числе со значительным износом основных фондов и высоким уровнем выбросов загрязняющих веществ [1].

При освоении технологии брикетирования возникают проблемы адаптации новой схемы к условиям действующего производства. Несмотря на то что общая проработка вопросов данной тематики выполнена ранее, на стадии принятия технических решений существует необходимость изучения отдельных деталей технологического процесса и вновь возникающих нюансов, связанных, например, с изменением структуры перерабатываемого сырья.

Схема производства файнштейна из брикетированного сырья включает в себя операцию конвертирования, на которой производится пирометаллургическое рафинирование штейна, выдаваемого из руднотермических печей, от железа и связанной с ним серы. Моделирование процесса конвертирования штейна в лабораторных плавильных установках, предусматривающих продувку расплава воздухом, связано со следующими трудностями:

- наличие невязок баланса – из-за неучтенных потерь вследствие разбрызгивания металла, а также формирования прочной настывы на стенках тигля;
- сложность получения сплава с заданным остаточным содержанием железа и серы – из-за низкой эффективности оперативного контроля, в том числе по степени усвоения дутья жидкой ванной;
- плохие условия разделения шлаковой и сульфидно-металлической фаз – из-за образования вспененного, трудноотделяемого слоя шлака.

Для выхода из сложившейся ситуации специалистами НИЧ КАЦ АО «Кольская ГМК» опробована методика проведения лабораторных плавов, моделирующих процесс конвертирования медно-никелевых штейнов с исключением продувки расплава воздухом или КВС. При этом плавки выполняются в индукционной печи, а кислород, используемый процессе, подается в рабочую зону в связанной форме (в виде огарка окислительного обжига медно-никелевого штейна).

С целью проверки возможности использования указанного способа для моделирования процесса конвертирования штейнов выполнена серия экспериментальных плавов с использованием в качестве окислителя огарка, полученного при обжиге дробленого штейна. Микроструктура и фазовый состав исходного штейна представлен на рис.1. По оптическим данным проба представлена тонкозернистой кристаллической массой сульфидного состава с примесью магнетита. Размеры зерен минералов (фаз) не более 0.02 мм, поэтому определение фаз затруднено. Пентландит и борнит образуют в пирротине весьма тонкие сложные прожилковидные (мирмекитовые) вроски.

Обжиг дробленого штейна выполнялся несколькими способами: в лабораторной установке кипящего слоя с кварцевым реактором при температуре 650-850°C. При этом кипящий слой формировался загрузкой кварцевого песка, огарок после обжига отделялся от песка методом магнитной сепарации (остаточное содержание SiO<sub>2</sub> в огарке <0.5%). Кроме того, отдельные опыты проводили в трубчатой печи, а также путем прокатки в камерной печи при температурах до 1000°C.

При использовании любого из опробованных методов обжига после отработки режимов удалось получить огарок с минимальным содержанием серы (0.16-0.27%). При этом установлено, что остаточное содержание серы в большей степени лимитируется температурой процесса, чем способом обжига. Эти данные согласуются с результатами лабораторных исследований специалистов ООО «Институт Гипроникель», изучавших закономерности обжига медно-никелевого флотационного концентрата [2].

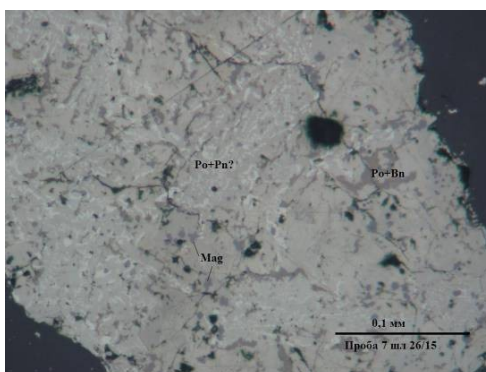


Рис.1. Структура роста сульфидов и зерна магнетита в пробе штейна РТТ

Плавки штейна РТП и огарка выполнялись в индукционной печи УИП-16-10-10.0. Шихта плавков составлялась с использованием кварцевого флюса (20-30%) и восстановителя (5%). Количество  $\text{SiO}_2$  корректировалось таким образом, чтобы обеспечить содержание кремнезема в шлаке на уровне 25-30% (по аналогии с конвертерными шлаками, где содержание  $\text{SiO}_2$  ограничивается уровнем не менее 20%).

В ходе плавки изучалась возможность реализации процесса с регулированием содержания железа в сульфидно-металлическом сплаве, определялось распределение цветных металлов по продуктам плавки. На рис.2 представлен микрошлиф сульфидно-металлического сплава (шпурштейна), полученного при моделировании процесса конвертирования. Остаточное содержание железа в шпурштейне 6.35%.

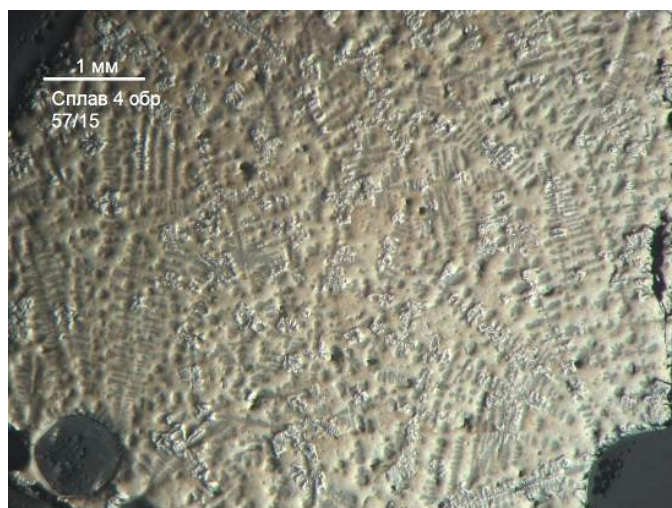
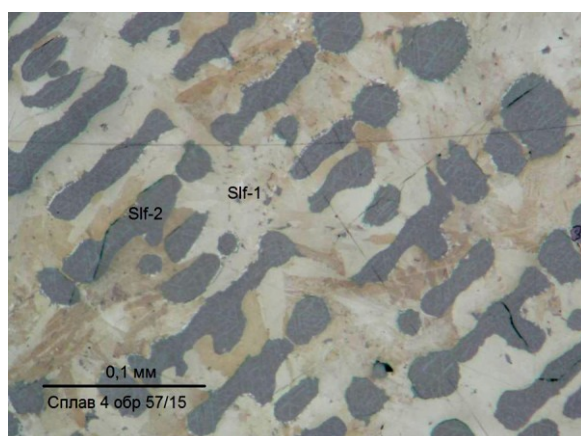


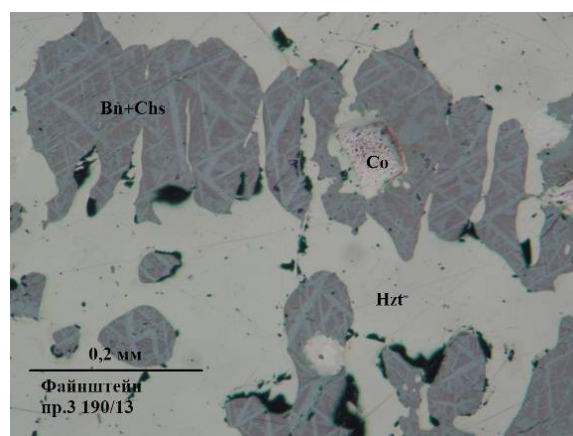
Рис.2. Структура пробы шпурштейна

На рисунке 2 следует отметить: сплав имеет равномерную текстуру и состоит из трех основных компонентов: железо-никелевого (около 70%), медного (около 20%) и кобальтового (около 10%). Матрицей служит железо-никелевая сульфидная фаза, в ней располагаются дендриты (или фракталы) медной и кобальтовой фаз. Железо-никелевая фаза имеет очень тонкую структуру срастания пентландита с пирротинном, практически отсутствуют обособленные зерна пентландита. Медный компонент состоит, как и в обычном файнштейне, из борнита и халькозина. Характерно, что с ним тесно срастается кобальтовая фаза.

Лестничная структура кристаллизации медного компонента (рис.3, в) подобна характеру выделения меди в файнштейне, получаемом непосредственно в плавильном цехе.



Структура лабораторного сплава



Структура файнштейна АО «Кольская ГМК» [3]

Рис.3. Сравнение характера выделения меди в лабораторных плавках и промышленно полученном файнштейне (белое – никелевый компонент, серое – медный компонент)

Размер зерен в пробе лабораторной плавки значительно меньше, по сравнению с файнштейном, полученным в промышленных условиях, что определяется различием в режимах охлаждения и, следовательно, кристаллизации расплава. Лабораторный сплав охлаждался в небольшом объеме тигля, а файнштейн отливается в отдельные 25-тонные блоки и охлаждается со скоростью  $\sim 10-15^\circ\text{C}/\text{ч}$ .

По результатам серии опытов получена зависимость извлечения кобальта в шпурштейн от остаточного содержания в нем железа (рис.4).



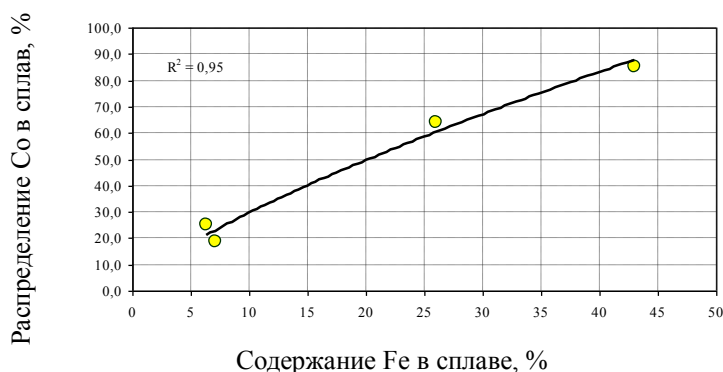


Рис.4. Показатели извлечения кобальта при различном содержании железа в шпурштейне

Полученные данные подтверждаются производственной практикой. Однако при промышленной переработке штейна РТП на конвертерном переделе продувка расплава ведется периодически с промежуточным съемом оборотного конвертерного шлака, направляемого в руднотермические печи, и добавлением свежих порций штейна. Поэтому фактический уровень извлечения кобальта при конвертировании в плавильном цехе выше, чем полученный в ходе лабораторных исследований.

#### Выводы

1. Лабораторные исследования, в ходе которых изучалась возможность рафинирования штейна руднотермических печей от железа и серы без использования операции продувки расплава воздухом, показали, что есть возможность применения данной методики для моделирования процесса конвертирования. Распределение цветных металлов, в частности кобальта, по продуктам плавки в целом соответствуют закономерностям, полученным при изучении процесса на промышленных объектах. Характер выделения меди при кристаллизации подобен структуре получаемого в плавильном цехе АО «Кольская ГМК» фанштейна.

2. Рафинирование расплава от железа и серы осуществляется путем подбора состава шихты с определением необходимого количества огарка. Серия лабораторных плавок организована ступенчато, с последовательным снижением уровня содержания железа в расплаве и отделения шлака, что в полной мере соответствует установившейся производственной практике.

3. Полученные данные использовались при изучении в лабораторных условиях возможности переработки дополнительных объемов сырья сторонних поставщиков, исследовании процессов конвертирования штейна с загрузкой различных оборотных материалов.

#### Литература

1. Машьянов А.К., Игумнов А.Н., Лебедев Д.А. Освоение технологии брикетирования Cu-Ni-концентрата обогатительной фабрики // Цветные металлы. 2013. № 10. С. 46-48.
2. Савинова Ю.А., Портов А.Б., Цемехман Л.Ш. Исследование влияния параметров обжига сульфидного медно-никелевого концентрата на вещественный состав получаемого огарка // Цветные металлы. 2014. № 6. С. 23-27.
3. Касиков А.Г., Сорокин В.А., Нерадовский Ю.Н. Влияние фазового состава медно-никелевого фанштейна на показатели флотационного разделения // Рациональное недропользование: сб. науч. тр. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. тех. ун-та, 2014. С. 121-127.

#### Сведения об авторах

##### **Сорокин Василий Александрович,**

АО «Кольская горно-металлургическая компания», г. Мончегорск, Россия, SorokinVA@kolagmk.ru

##### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Нерадовский Юрий Николаевич,**

к.г.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, nerad@geoksc.apatity.ru

##### **Sorokin Vasily Aleksandrovich,**

Kola Mining Metallurgic Company, Monchegorsk, Russia, SorokinVA@kolagmk.ru

##### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Kasikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Neradovsky Yuri Nikolaevich,**

PhD (Geology and Mineralogy), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nerad@geoksc.apatity.ru

## РАСПЛАВ КАЛИЕВОГО КРИОЛИТА КАК СРЕДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**О.Ю. Ткачева**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### Аннотация

Исследованы физико-химические свойства расплавленных смесей на основе калиевого криолита, содержащие добавки оксида бора или оксида скандия, с точки зрения возможности их использования в процессе производства сплавов Al-B и Al-Sc. Измерена температура ликвидуса квазибинарных систем  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-Sc}_2\text{O}_3$  и  $[\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$ , определена растворимость  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в электролитах на основе калиевого криолита. Расплавы на основе калиевого криолита могут использоваться в качестве флюсов, которые обладают усиленной протекторной функцией благодаря низкой температуре плавления, способствующей повышению текучести флюса; эффективной рафинирующей способностью вследствие хорошей растворимости в них оксида алюминия. С другой стороны, легкоплавкие системы  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  обладают достаточной растворимостью оксидов легирующих компонентов (например  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) и могут быть рекомендованы для электролитического получения сплавов Al-Sc при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$ .

### Ключевые слова:

*калиевый криолит, температура ликвидуса, растворимость оксидов, сплав Al-B, сплав Al-Sc.*

## POTASSIUM CRYOLITE MELT AS A MEDIUM FOR ALUMINUM ALLOYS PRODUCTION

**O.Yu. Tkacheva**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### Abstract

Physical-chemical properties of molten mixtures, based on potassium cryolite, containing boron or scandium oxides have been studied in the context of their feasibility of application in production of Al-B and Al-Sc alloys. Liquidus temperature in the quasi-binary systems  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-Sc}_2\text{O}$  and  $[\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}]\text{-Al}_2\text{O}_3$  as well as the  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solubility in the potassium-cryolite-based electrolytes, has been determined. Such systems can be used as fluxes because they possess an enhance protective function due to low melting temperature, which conduces flux fluidity, and an effective refining ability as a result of good alumina solubility. On the other hand, the low melting systems  $\text{KF-AlF}_3$  and  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  have a satisfactory solubility of the alloying component oxides (e.g.  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) and can be recommended for electrolytic production of alloys at temperatures below  $800^\circ\text{C}$ .

### Keywords:

*potassium cryolite, liquidus temperature, oxides solubility, Al-B alloy, Al-Sc alloy.*

Получение лигатур и сплавов алюминия на практике осуществляется либо способом прямого сплавления, т.е. растворением в жидком алюминии легирующего компонента, либо аллотермическим восстановлением солевых или оксидных соединений. Перспективным также является способ получения лигатур в электролизерах для получения алюминия. Преимуществом этого способа является возможность совмещения процессов получения первичного алюминия и введения в него легирующего компонента непосредственно в электролизере.

Расплавленные соли могут использоваться как в качестве материала флюса при металлотермическом способе получения сплавов, так и в качестве среды в процессе совместного электролитического осаждения металлов.

Флюсы для алюминиевых сплавов обычно представляют собой смеси галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие смеси удобны тем, что на их основе можно получать композиции с регулируемой плотностью и температурой плавления. В качестве покровных флюсов, которые создают химически пассивный защитный слой, предохраняющий алюминиевый расплав от окисления, как правило, применяется эвтектика  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ , которая плавится при температуре  $665^\circ\text{C}$ . Плотность расплава флюса должна быть значительно меньше плотности алюминиевых сплавов, чтобы слой жидкого флюса мог располагаться на поверхности алюминия, защищая его от воздействия печных газов и воздуха. Рафинирующее действие флюсов состоит в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями. Для лучшего выделения из расплавленного металла оксида алюминия, который всегда покрывает поверхность алюминия или образуется в результате взаимодействия с веществом легирующими компонентами, флюс должен растворять оксид или хорошо смачивать. Растворять оксид алюминия и проникать в оксидные пленки способны фториды щелочных металлов. Это приводит к повышению смачиваемости, что способствует отделению оксидных включений от расплава и металлического алюминия от шлака. Фториды щелочных металлов действуют как поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение между флюсом и металлом, а также между флюсом и оксидами. Хлориды, также как и  $\text{AlF}_3$  и  $\text{MgF}_2$ , проявляют это

свойство в значительно меньшей степени. Флюсы могут содержать такие фториды, как: криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ); фторид кальция ( $\text{CaF}_2$ ); силикофторид натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Однако фторидные соли щелочных металлов имеют высокую температуру плавления. Это приводит к утолщению пленки жидкого флюса, что ограничивает его применение. Традиционный покровный флюс содержит хлориды натрия, калия и до 20 % натриевого криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

В качестве основного компонента флюса при алюмотермическом получении алюминиевых сплавов представляет интерес испытать калиевый криолит ( $\text{KF-AlF}_3$ ) с низким криолитовым отношением ( $\text{KO}=\text{N}_{\text{KF}}/\text{N}_{\text{AlF}_3}$ ), менее 1.7. Такие расплавленные смеси имеют температуру плавления  $627^\circ\text{C}$  при  $\text{KO}=1.3$ . Неоспоримым преимуществом расплавленной соли  $\text{KF-AlF}_3$  является то, что она хороший растворитель оксида алюминия.

Алюминий получают электролизом криолит-глиноземного расплава ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), содержащего добавки  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  и др., при температуре  $950\text{-}970^\circ\text{C}$ . Процесс энергоемкий, сопровождается расходом угольных анодов и выбросом в атмосферу значительного количества вредных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и фреонов), создающих парниковый эффект. За последнее десятилетие фундаментальные и прикладные исследования в области низкотемпературного способа получения алюминия с использованием инертных анодов доказали эффективность электролитов на основе калиевого криолита. На основании закономерностей изменений температуры ликвидуса, электропроводности, растворимости глинозема в калиевом криолите и смешанных калий-натриевых криолитах с  $\text{KO}$  менее 1.5 в ИВТЭ УрО РАН были разработаны составы электролитов, позволяющие получать алюминий электролизом при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$ . Возможно, что такие электролиты могут быть использованы и для получения алюминиевых сплавов.

Таким образом, можно заключить, что с точки зрения возможности использования расплавленных солей в процессе производства алюминиевых сплавов ключевыми свойствами являются температура ликвидуса расплавленных смесей и растворимость в них соединений легирующего компонента и оксида алюминия.

В настоящей работе приведены результаты измерения температуры ликвидуса расплавленных смесей на основе калиевого криолита  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF}(10 \text{ мол. \%})\text{-AlF}_3$  с борсодержащими ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и скандийсодержащими ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) добавками, потенциальными средами для получения сплавов  $\text{Al-B}$  и  $\text{Al-Sc}$ ; определена растворимость  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этих электролитах.

$\text{KO}$  для всех составов криолитов изменялось в интервале 1.3-1.5. Для расплавленных смесей  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  криолитовое отношение определялось как  $\text{KO}=(\text{N}_{\text{KF}}+\text{N}_{\text{NaF}})/\text{N}_{\text{AlF}_3}$ .

Для измерения температуры ликвидуса исследуемых систем использовали метод термического анализа (ТА), который заключается в регистрации тепловых эффектов (температуры расплавленной соли), проявляющихся при охлаждении веществ в зависимости от времени. Стеклоуглеродный тигель с исследуемой солью помещали в кварцевый контейнер с инертной атмосферой.

Растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяли по квазибинарным фазовым диаграммам «расплавленная соль – оксид алюминия». Как правило, фазовые диаграммы таких квазибинарных систем имеют вид простой диаграммы с одной эвтектикой. Левая нисходящая ветвь ликвидуса соответствует температуре первичной кристаллизации расплавленной соли. Ее измеряли с помощью ТА. Правая восходящая ветвь линии ликвидуса определяется температурой кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соответствует его растворимости в расплавленной соли при определенной температуре. В некоторых случаях температуру кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяли методом изотермического насыщения, который заключается в том, что навески  $\text{Al}_2\text{O}_3$  добавляли в расплавленную соль, выдерживающуюся при постоянной температуре, до тех пор, пока  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ней растворяется и расплав остается гомогенным. Точку насыщения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяли как методами химического анализа, так и визуально.

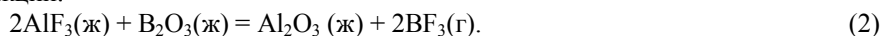
### Электролит на основе калиевого криолита – $\text{B}_2\text{O}_3$

В качестве источника бора в алюмотермическом способе, как правило, используется  $\text{KBF}_4$ . Основные потери этого дорогостоящего вещества могут происходить в результате его термического разложения с образованием летучего  $\text{BF}_3$ . В настоящее время в мировой практике активно проводятся испытания более дешевого и более обогащенного бором сырья –  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Оксид бора при взаимодействии с расплавленным алюминием образует оксид алюминия, который должен быть удален из металлического расплава за счет растворения в расплавленной соли.

Взаимодействие  $\text{B}_2\text{O}_3$  с натриевым криолитом изучал Беляев [1], который обнаружил неограниченную растворимость оксида бора в криолите при температурах около  $1000^\circ\text{C}$ . Реакция растворения была представлена следующим образом:



Авторы [2] предполагают, что оксид бора, добавленный в натриевый криолит, собирается на его поверхности из-за большой разности в величинах плотности и взаимодействует с компонентами расплава с образованием летучего  $\text{BF}_3$  по реакции:



Доля потерь  $\text{B}_2\text{O}_3$  в виде  $\text{BF}_3$  растет с уменьшением криолитового отношения. Тем не менее если  $\text{B}_2\text{O}_3$  добавлять в криолит в смеси с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то потеря массы электролита значительно уменьшается вследствие образования комплексных соединений  $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$ .

Результаты измерений температуры ликвидуса ( $T_{\text{ликв}}$ ) в расплавленных солях ( $\text{KF-AlF}_3$ )- $\text{B}_2\text{O}_3$  с  $\text{KO}$ , изменяющимся в интервале 1.3-1.5, показаны на рис.1. Во всех исследуемых солях  $T_{\text{ликв}}$  увеличивается на 40-50 градусов при добавке  $\text{B}_2\text{O}_3$  в количестве 3 мол. %, при последующем добавлении  $\text{B}_2\text{O}_3$  (до 10 мол. %)  $T_{\text{ликв}}$

системы  $(\text{KF-AlF}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$  практически не меняется. В расплавленных солях, содержащих смесь калиевого и натриевого криолитов  $(\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-AlF}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ , зависимость температуры ликвидуса от концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет более пологий характер. Добавка 3 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению  $T_{\text{ликв}}$  на 25 градусов (с 787 до 812°C).

Следует отметить, что практически все фторидные соли при добавлении в расплавы калиевого криолита с низким КО ( $\text{КО} < 1.7$ ) повышают его температуру ликвидуса. Это хорошо видно на рис.2, где приведена зависимость  $T_{\text{ликв}}$  расплавленной соли  $\text{KF-AlF}_3$  ( $\text{КО}=1.3$ ) от концентрации различных добавок фторидных солей  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KBF}_4$ , а также для сравнения показаны полученные данные по температурам ликвидуса расплава  $\text{KF-AlF}_3$  ( $\text{КО}=1.3$ ) с добавками  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

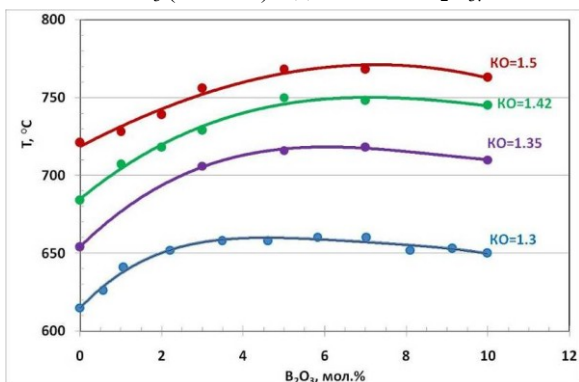


Рис.1. Влияние  $\text{B}_2\text{O}_3$  на температуру ликвидуса расплавленной соли  $\text{KF-AlF}_3$  с  $\text{КО} = 1.3-1.5$

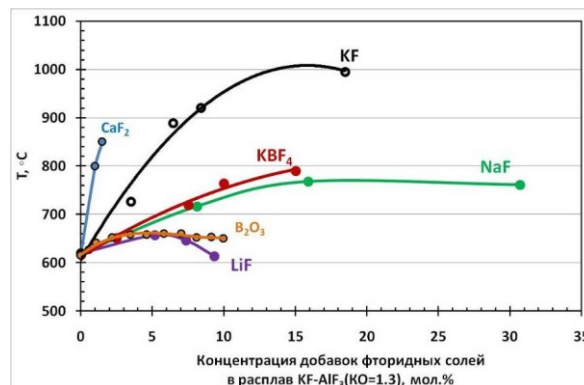


Рис.2. Влияние различных добавок на температуру ликвидуса расплава  $\text{KF-AlF}_3$  с  $\text{КО}=1.3$

Фазовые диаграммы квази-бинарных систем  $[\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5 \text{ мол. \%})]\text{-Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис.3. Там же для сравнения нанесена линия ликвидуса системы  $[\text{KF-AlF}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{КО}=1.3$ . Температура ликвидуса борсодержащих расплавленных солей понижается при добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 3.2 мол. %, однако при последующих добавках оксида алюминия температура резко возрастает. Следует отметить, что при изучении состава расплавленной соли  $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3(5 \text{ мол. \%})\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{КО}=1.3$  методом ТА температура первичной кристаллизации (ликвидуса) не была зафиксирована вследствие того, что температура начала охлаждения расплава была 800°C, при этом температура вторичной кристаллизации (солидуса) не менялась. Поэтому на рис.3 предполагаемая линия ликвидуса, соответствующая растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесена штрихпунктирной линией.

В итоге можно сделать вывод, что добавки  $\text{B}_2\text{O}_3$  (до 5 мол.%) в  $\text{KF-AlF}_3$  ( $\text{КО}=1.3-1.35$ ) практически не влияют на растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур от точки ликвидуса до 750°C. При температурах выше 750°C растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в борсодержащих расплавленных солях ниже, чем в  $\text{KF-AlF}_3$ , и, например, при 800°C она составляет около 4 мол.%. Низкая растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленных солях, содержащих  $\text{B}_2\text{O}_3$ , объясняется тем, что эти оксиды образуют соединения типа  $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$  с ограниченной растворимостью в криолитовых расплавах.

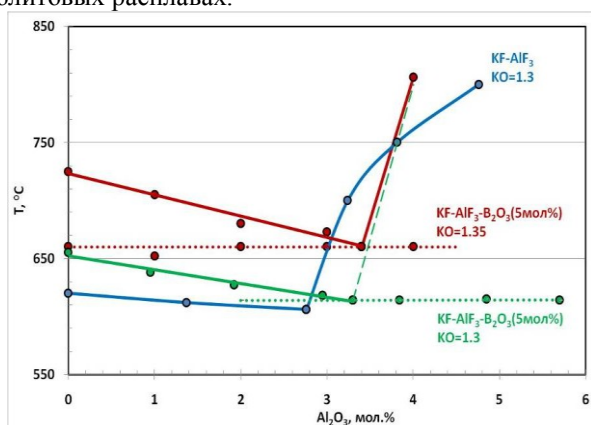


Рис.3. Влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на температуру ликвидуса системы  $\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  с различным  $\text{КО}$  и содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$

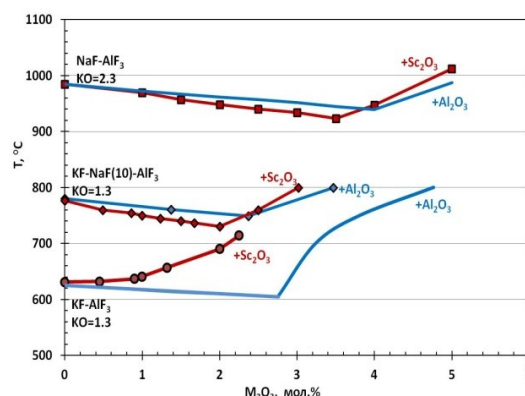


Рис.4. Температура ликвидуса систем  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-Sc}_2\text{O}_3$  и  $[\text{KF-NaF-AlF}_3]\text{-Al}_2\text{O}_3$

### Электролит на основе калиевого криолита – $\text{Sc}_2\text{O}_3$

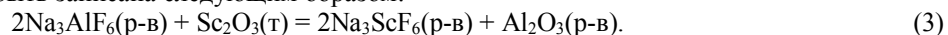
Сплавы  $\text{Al-Sc}$  обладают сочетанием уникальных свойств, однако из-за высокой стоимости их использование очень ограничено. В настоящее время разработка технологий попутного извлечения скандия в форме  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и переработка отходов цветной металлургии открывают возможности для расширения области применения  $\text{Sc}$ -содержащих сплавов на основе  $\text{Al}$ .

Результаты измерений температуры ликвидуса систем «электролит на основе калиевого криолита –  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ » потенциальных сред для проведения процесса получения лигатуры Al-Sc отображены на рис.4. При одинаковом содержании NaF в расплавленной смеси натриевого и калиевого криолитов с разным КО растворимость  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  выше в расплавленных солях с КО=1.5. Однако при этом линия ликвидуса при концентрациях  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 2-3 мол. % расположена не менее чем 50 градусов выше, чем линия ликвидуса смеси с КО=1.3.

Замена катиона натрия на катион калия в расплавленных криолитовых смесях с одинаковым КО приводит к значительному изменению вида фазовой диаграммы. Температура ликвидуса системы  $[\text{KF}-\text{AlF}_3]-\text{Sc}_2\text{O}_3$  (КО=1.3) в отсутствие NaF практически не меняется в области концентраций  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 1 мол. %, затем происходит резкий подъем. Это можно объяснить тем, что растворение  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в криолитовых расплавах с общей формулой  $\text{M}_3\text{AlF}_6$  (M – щелочной металл) происходит с образованием гексафторскандиата щелочного металла  $\text{M}_3\text{ScF}_6$ . Вероятно, образуется гексафторскандиат калия  $\text{K}_3\text{ScF}_6$ , имеющий более высокую температуру плавления (1170°C), чем  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  (894°C), поэтому  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  имеет ограниченную растворимость в калиевом криолите.

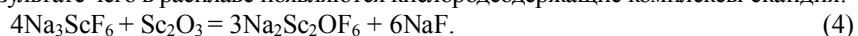
Итак, исходя из полученных фазовых диаграмм, возможно определить температуру процесса получения сплава Al-Sc с использованием расплавленных солей на основе калиевого и натриевого криолитов, содержащих растворенный  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Однако при выборе состава расплавленной соли для получения сплавов Al-Sc необходимо руководствоваться не только температурой процесса, но и растворимостью в этих расплавленных солях как  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Повышение температуры, так же как и увеличение КО, приводит к увеличению растворимости  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Из рис.4 видно, что растворимость  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в расплавленных солях, содержащих натриевый криолит, практически идентична растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этих электролитах. Это хорошо объясняется тем, что механизм растворения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в криолитовых расплавах отличается от механизма растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Реакция растворения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в натриевом криолите может быть записана следующим образом:



Причем оксид алюминия в растворенной форме в расплаве находится в виде кислородсодержащих комплексных ионов вида  $[\text{Al}_2\text{OF}_6]^{2-}$  или в более концентрированных растворах –  $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ . Из уравнения (3) следует, что величина растворимости  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  определяется растворимостью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавах на основе натриевого криолита, что и было экспериментально доказано нашими исследованиями.

Возможно, что взаимодействие  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с криолитовым расплавом проходит в две стадии. Первая, доминирующая стадия, – реакция с образованием  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вторая стадия заключается во взаимодействии  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ , в результате чего в расплаве появляются кислородсодержащие комплексы скандия:



Исключение составляет чисто калиевый криолит, в котором растворимость  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  практически в 1.5 раза ниже, чем растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как уже обсуждалось выше, это связано с образованием тугоплавкого соединения  $\text{K}_3\text{ScF}_6$ . Тем не менее эта расплавленная соль может с успехом быть использована в качестве флюса в процессе металлотермического получения сплавов Al-Sc. Она обладает низкой температурой ликвидуса, что положительно сказывается на ее покровной функции, и в то же время обладает хорошей растворимостью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который будет легко отводиться от реакционной зоны.

На основании проведенных исследований фазовых равновесий расплавленных систем «калийный электролит – оксид бора/оксид скандия» можно заключить, что расплавленные соли на основе калиевого криолита ( $\text{KF}-\text{AlF}_3$  и  $\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3$ ) с КО 1.3-1.5 могут использоваться в качестве флюсов. Кроме протекторной функции такие расплавленные соли обладают более эффективной рафинирующей способностью по сравнению с известными хлоридно-фторидными флюсами вследствие хорошей растворимости в них оксида алюминия; низкой температуры плавления, что способствует повышению текучести флюса и усилению его протекторной функции, при этом возможно уменьшение толщины слоя расплавленного флюса над сплавом, который затрудняет передачу тепла из-за накапливающегося в расплавленной соли шлака (оксида алюминия), являющегося хорошим теплоизолятором.

С другой стороны, легкоплавкие системы  $\text{KF}-\text{AlF}_3$  и  $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$  обладают хорошей растворимостью  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и могут быть рекомендованы для электролитического получения сплавов Al-Sc при температурах ниже 800°C.

## Литература

1. Беляев А.И. Физико-химические процессы при электролизе алюминия. М.: Metallurgizdat, 1947. 248 с.
2. Девяткин С.В., Каптай Г. Физическое, химическое и электрохимическое поведение оксида бора в криолит-глиноземных расплавах // Прикладная электрохимия. 2002. Т. 75, № 4. С. 565-568.

## Сведения об авторе

**Ткачева Ольга Юрьевна,**

д.х.н, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, o.tkacheva@ihite.uran.ru

**Tkacheva Olga Yurievna,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, o.tkacheva@ihite.uran.ru

### СЕКЦИЯ 3

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

УДК 541.48-14:541.1:546.65-66

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>

*А.Н. Бушувее, О.В. Елькин, С.В. Жуковин*

*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

#### Аннотация

Определены коэффициенты диффузии ионов празеодима в эквимольном расплаве NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub> методом хронопотенциометрии. Приведены зависимости коэффициентов диффузии ионов празеодима от температуры и концентрации хлорида редкоземельного металла. Уменьшение значений коэффициентов диффузии ионов празеодима в расплаве NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub> с ростом концентрации PrCl<sub>3</sub> можно объяснить увеличением вязкости расплава. Увеличение значений коэффициентов диффузии с ростом температуры объясняется увеличением подвижности ионов в расплаве.

#### Ключевые слова:

*хлоридные расплавы, хлориды редкоземельных металлов, хронопотенциометрия, коэффициент диффузии.*

### DETERMINING THE DIFFUSION COEFFICIENT OF PRASEODYMIUM IONS IN EQUIMOLAR NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub> MELT

*A.N. Bushuev S.V. Zhukovin, O.V. El'kin*

*Vyatka State University, Kirov, Russia*

#### Abstract

We determined the diffusion coefficients of praseodymium ions in the NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub> melt by C.V.P. method. The dependencies of the diffusion coefficients of praseodymium ions on temperature and concentration of rare earth metal chloride, are given. Decreasing values of the diffusion coefficients of praseodymium ions in molten NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub> with increasing concentration of PrCl<sub>3</sub> can be explained by increasing of melt viscosity. Increasing values of diffusion coefficients as the temperature increases can be explained with the increased mobility of the ions in the melt.

#### Keywords:

*chloride melts, chlorides of rare earth metals, C.V.P. method, coefficient of diffusion.*

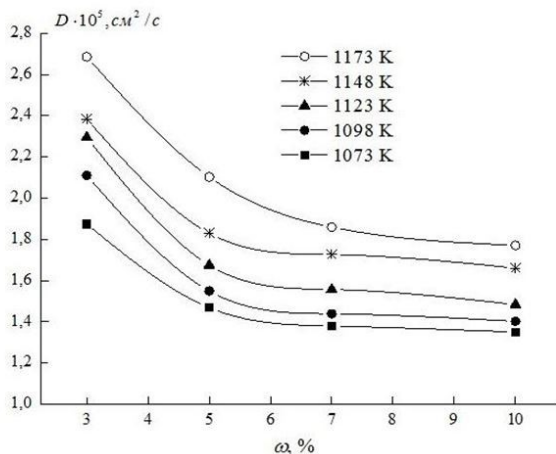
Для получения диффузионных покрытий на основе редкоземельных металлов (РЗМ) широко применяются расплавленные солевые среды. В связи с этим требуются надежные сведения о кинетике восстановления РЗМ, форме существования ионов в солевой фазе и их способности к химическим реакциям с другими металлами, находящимися в расплаве. В настоящей работе методом хронопотенциометрии изучено электрохимическое восстановление ионов празеодима в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>. В опытах использовали соли квалификации ХЧ. Предварительно обезвоженный хлорид празеодима и эквимольную смесь NaCl-KCl очищали по известной методике [1]. Опыты проводили в атмосфере аргона в герметичной ячейке из оптического кварца, в которую помещали тигель из стеклоглелера с приготовленной эквимольной смесью NaCl-KCl-PrCl<sub>3</sub>. В качестве рабочего электрода использовали молибденовый стержень с рабочей площадью 0.5 см<sup>2</sup>, в качестве электрода сравнения использовался свинцовый электрод, вспомогательным электродом служил стеклоглелерод. Измерения проводились при помощи потенциостата Р-1501 (производство фирмы «Ellins») при массовой доле хлорида празеодима от 3 до 10 % в диапазоне температур 1073-1173 К и плотности тока 180 мА/см<sup>2</sup>. Были получены зависимости потенциала катода от времени, прошедшего от момента включения тока, обработка которых позволила рассчитать коэффициенты диффузии ионов празеодима по уравнению Санда [2]:

$$i \cdot \tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{2} \cdot C \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $i$  – плотность тока,  $\text{мА}/\text{см}^2$ ;  $\tau$  – переходное время,  $\text{с}$ ;  $n$  – число электронов;  $F$  – число Фарадея,  $\text{Кл}/\text{моль}$ ;  $C$  – концентрация деполяризатора в объеме раствора,  $\text{моль}/\text{см}^3$ .

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии ионов празеодима в исследуемом расплаве представлены на графике и в таблице.

Уменьшение значений коэффициентов диффузии ионов празеодима в расплаве  $\text{NaCl-KCl-PrCl}_3$  с ростом концентрации  $\text{PrCl}_3$  можно объяснить увеличением вязкости расплава [3]. Увеличение значений коэффициентов диффузии с ростом температуры объясняется увеличением подвижности ионов в расплаве [4].



Зависимость коэффициента диффузии ионов празеодима в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl-PrCl}_3$  от концентрации  $\text{PrCl}_3$  при  $T=1073-1173$  К

Коэффициенты диффузии ионов празеодима в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl-PrCl}_3$

ω, %	C, моль/см <sup>3</sup>	Температура, К				
		1073	1098	1123	1148	1173
3	0.00018	1.87	2.11	2.30	2.38	2.68
5	0.0003	1.47	1.55	1.67	1.83	2.10
7	0.00042	1.38	1.44	1.55	1.72	1.85
10	0.0006	1.35	1.404	1.48	1.66	1.77

Полученные данные могут быть использованы для совершенствования технологии получения интерметаллидных соединений, применяемых как катализаторы, для отработки процессов поверхностного легирования металлов.

$$D \cdot 10^5, (\text{см}^2/\text{с})$$

#### Литература

1. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124-129.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
3. Потапов А.М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2009.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие. М.: Высшая школа, 1987. 295 с.

#### Сведения об авторах

**Бушуев Андрей Николаевич,**

Вятский государственный университет, г. Киров, Россия, nihilanth@yandex.ru

**Жуковин Сергей Вадимович,**

к.х.н., Вятский государственный университет, г. Киров, Россия, zhukovin@rambler.ru

**Елькин Олег Валентинович,**

к.х.н., Вятский государственный университет, г. Киров, Россия, yov8@rambler.ru

**Bushuev Andrey Nikolaevich,**

Vyatka State University, Kirov, Russia, nihilanth@yandex.ru

**Zhukovin Sergey Vadimovich.,**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia, Zhukovin@rambler.ru

**El'kin Oleg Valentinovich,**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia, yov8@rambler.ru

## ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОПОЛЯРИЗУЮЩИХ КАТИОНОВ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов

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

### Аннотация

Определены стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl-KCl)<sub>экр</sub>-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Установлено, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры. Увеличение значений  $k_s$  связано с повышением тепловой энергии системы и увеличением количества частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера. Исследовано влияние сильнополяризующих катионов Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III). Установлена линейная зависимость констант скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда для фторидных комплексов редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) с внешнесферными катионами Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>.

### Ключевые слова:

расплавы, редокс-пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда.

## INFLUENCE OF STRONGLY POLARIZING CATIONS ON THE CHARGE TRANSFER KINETICS FOR THE REDOX-COUPLE Ti(IV)/Ti(III) IN CHLORIDE-FLUORIDE MELT

D.A. Vetrova, S.A. Kuznetsov

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

Standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in the NaCl-KCl(equimol.)-NaF(10 wt. %)-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> melt were determined. It was shown, that  $k_s$  increases with temperature increasing. The rise in values of  $k_s$  with increasing temperature is due to the increase in the thermal energy of the system and in the number of species capable of overcoming the activation barrier. Strongly polarizing cations influence on the kinetics of charge transfer was studied. The linear dependence of  $k_s$  on ionic potential of alkali-earth metal cations was determined and using the temperature dependence the activation energy of charge transfer was calculated.

### Keywords:

melt, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constants of charge transfer.

Сплавы Ti широко применяются в современной технике. Свойства сплавов в значительной степени зависят от их состава и гомогенности, но при производстве соединений титана традиционными металлургическими методами трудно получить сплавы с постоянным соотношением компонентов. Этот недостаток может быть преодолен при использовании электрохимических методов формирования сплавов с использованием расплавленных солей. Для осуществления процесса электрохимического синтеза сплавов Ti в солевых расплавах необходимо знать электрохимическое поведение Ti. Ранее были изучены электродные процессы и определены коэффициенты диффузии комплексов Ti с различной степенью окисления [1-3]. Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl-KCl)<sub>экр</sub>-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и изучение влияния сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда в данной редокс-паре.

Электрохимические исследования проводились методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.5 до 2.0 В·с<sup>-1</sup>. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклогуглерода марки СУ-2000. В качестве квазиэлектрода сравнения использовался также стеклогуглерод. Измерения выполнялись в интервале температур 973-1123 К с шагом 50 К.

Для определения области квазиобратимости процесса в расплаве (NaCl-KCl)<sub>экр</sub>-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> были исследованы зависимости плотности тока катодного пика и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис.1). Отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 1а при скорости поляризации больше 1.0 В·с<sup>-1</sup> указывает на то, что процесс электровосстановления



при высоких скоростях поляризации является квазиобратимым. Это подтверждается и криволинейной зависимостью  $Ep(K)$  от  $lgv$  (рис.1б).



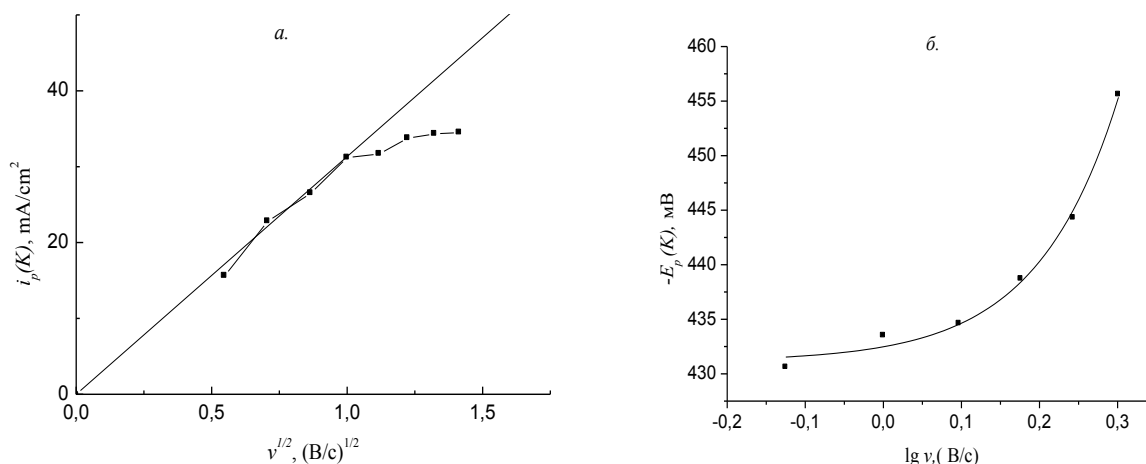


Рис.1. Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления комплексов Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации при T=1023 K

Стандартные константы скорости переноса заряда для квазиобратимых процессов могут быть рассчитаны по формуле Никольсона [4]:

$$\Psi_T = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}} \quad (2)$$

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации представлены на рис.2. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры. Увеличение значений  $k_s$  обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [5].

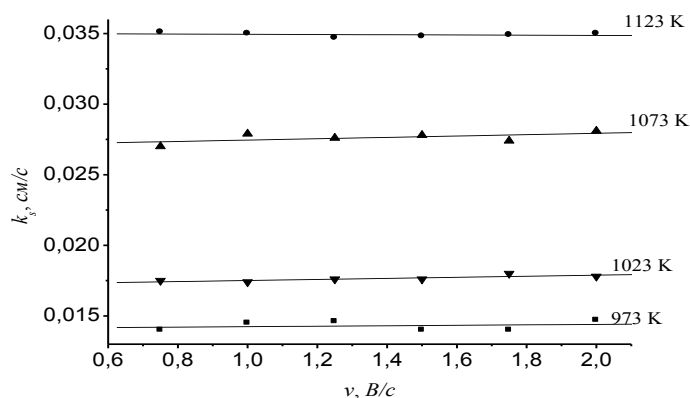


Рис.2 Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис.3) описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_{s(CY)} = 1.505 - 3364/T \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции  $R^2=0.985$ .

Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная 64.41 кДж/моль.

Исследование влияния сильнополяризующих катионов  $Ba^{2+}$  на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) показало, что при введении фторида бария в исходный расплав наблюдается увеличение  $k_s$  при отношении мольных долей  $Ba/Ti < 1.25$  (рис.4). Возрастание значения стандартных констант скорости переноса заряда связано с вытеснением катионами бария катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта вследствие их большего ионного потенциала, увеличению длин связи между титаном и лигандами фтора и ослаблению фторидных комплексов титана. Дальнейшие добавки соли Ba приводили к некоторому уменьшению  $k_s$ , по-видимому, из-за увеличения вязкости солевого расплава и уменьшения коэффициентов диффузии.

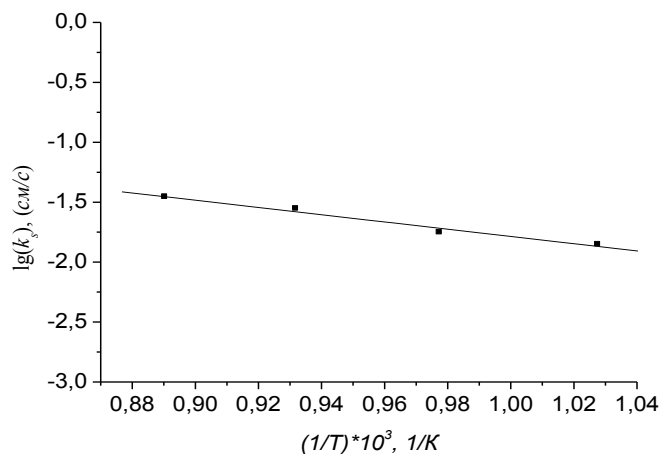


Рис.3. Зависимость  $\lg k_s(1/T)$ , полученная при скорости поляризации  $1.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

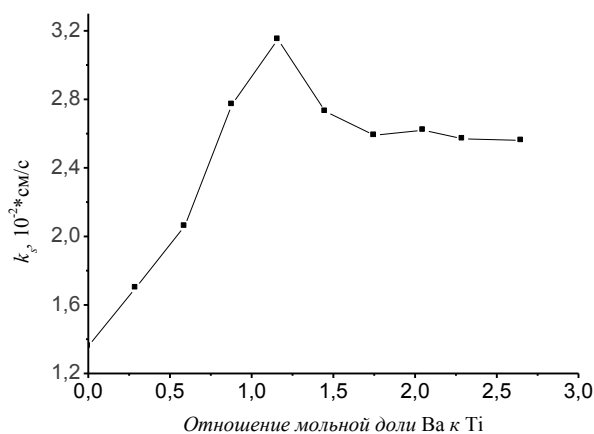


Рис.4. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от отношения мольных долей Ва к Тi при скорости поляризации  $1.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  на стеклогуглеродном электроде при  $T=1023 \text{ К}$ ,  $C(K_2TiF_6) = 2.62 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$

Аналогичные изменения были отмечены и при введении сильнополяризующих катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в исходный расплав.

На рисунке 5 показана зависимость максимального значения  $k_s$  от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, которая является прямолинейной. Величины констант скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

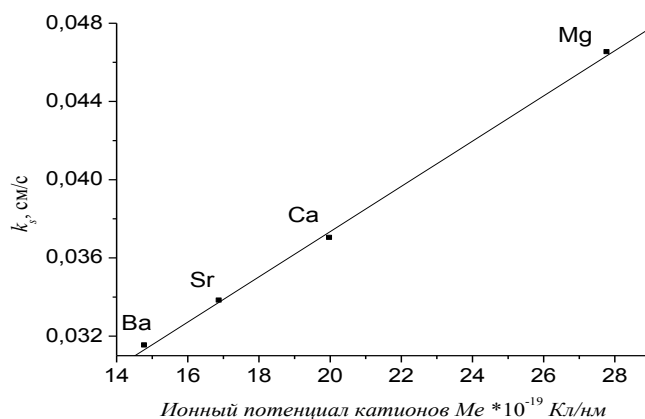


Рис.5. Зависимость максимального значения  $k_s$  от ионного потенциала катионов металлов

Были получены зависимости  $k_s(T)$  при добавлении катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  и исходя из них рассчитаны энергии активации переноса заряда, значения которых представлены в таблице.

Энергия активации переноса заряда в расплавах с сильнополяризуемыми катионами

Катион	$E_a$ , кДж/моль
$Mg^{2+}$	21
$Ca^{2+}$	25
$Sr^{2+}$	24
$Ba^{2+}$	19

Как видно из таблицы, значения энергии активации переноса заряда при присутствии в расплаве катионов с высоким значением ионного потенциала существенно ниже энергии активации исходной системы.

#### Литература

1. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. Vol. 31. P. 159-161.
2. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl +  $K_2TiF_6$  // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol. 239, 2398. P. 203-208.
3. Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl-KCl- $K_2TiF_6$  для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // ЖПХ. 2014. Т. 87, № 4. С. 446-450.
4. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. V. 37, 3765. P. 1351-1355.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.

#### Сведения об авторах

**Ветрова Дарья Аркадьевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, vetrova-darja@rambler.ru

**Кузнецов Сергей Александрович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, kuznet@chemistry.kolasc.net.ru

**Vetrova Daria Arkadieva,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS Apatity, Russia, vetrova-darja@rambler.ru

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, kuznet@chemistry.kolasc.net.ru

УДК 54.055-66.931

## РАЗДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ НЕПРЕРЫВНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ КАТОДНОГО ОСАДКА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВА FLINAK

**Ф.А. Ворошилов, А.В. Гайворонский, К.С. Чередниченко**

Томский политехнический университет, Томск, Россия

#### Аннотация

Не ослабевают интерес к поиску новых способов получения металлического титана, при которых возможно снизить себестоимость получаемого металла по сравнению с методом Кроля [1]. Одним из таких способов может стать метод электролитического получения металлического титана из фторидной эвтектики щелочных металлов. Применяя электролиз, можно значительно снизить себестоимость производства металлического титана. Суммарная стоимость передела будет складываться из стадии самого электролиза и стадии выделения порошка титана из катодного осадка с последующим переплавом и получением компактного металла. Предлагаемая для промышленности стадия отмывки от солей электролита с применением безводного фтористого водорода небезопасна по экологическим соображениям и требует использования специального коррозионностойкого оборудования [2].

#### Ключевые слова:

электролиз расплавов, титан, катодный осадок, электросепарация.

# SEPARATION OF CATHODE DEPOSIT THROUGH CONTINUOUS DIELECTRIC SEPARATION AFTER ELECTROLYSIS FLINAK MELT

F.A. Voroshilov, A.V. Gayvoronskiy, K.S. Cherednichenko

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

## Abstract

Unabated interest in finding new ways of producing metallic titanium in which it is possible to reduce the cost of the resulting metal compared with the KROLL method [1]. One of those ways can be a method of electrolytic production of titanium metal from fluoride eutectic of alkali metals. Using electrolysis, you can significantly reduce the cost of production of titanium metal. Total cost of redivision will consist of step of the electrolysis stage and separation of titanium powder from the cathode deposit with subsequent remelting and obtaining of a compact metal. Offered for industrial washing step of the electrolyte salts with anhydrous hydrogen fluoride is unsafe for environmental reasons, and requires the use of special corrosion-resistant equipment [2].

## Keywords:

fused electrolysis, titanium, cathode deposit, electrostatic separation.

После электролиза в расплаве FLINAK катодный осадок содержит металлический титан и соли электролита, которые необходимо вернуть в цикл. Нами был предложен метод разделения катодного осадка при помощи непрерывной диэлектрической сепарации. Этот метод основан на различии электрической проводимости компонентов катодного осадка. Применяемое для сепарации оборудование достаточно широко используется для обогащения рудных концентратов. Богатый выбор номенклатуры позволяет подобрать его под заданные параметры.

Благодаря использованию данной схемы (рис.1) часть электролита можно повторно использовать на стадии подготовки к электролизу.



Рис.1. Схема переработки катодного осадка

Для проверки работоспособности схемы была собрана лабораторная установка. Диэлектрическая сепарация осуществляется на плоскости из изолирующего материала, в которую вмонтированы тонкие цилиндрические электроды, погружаемые в среду с низкой проводимостью и малыми диэлектрическими потерями. Аппарат (рис.2) представляет собой наклонную пластину из оргстекла размером 180 X 100 X 5 мм, на нижней поверхности которой, вдоль направления сползания частиц, проточены канавки, не достигающие до верхней поверхности на 1 мм. В них укладываются медные проволоки диаметром 2 мм, заливаемые затем эпоксидной смолой. Рабочей частью аппарата, в которой происходит разделение частиц, является горловина (самая узкая часть). Расстояния в этой части поля между электродами 2 и 3 – 12 мм и 7 и 4 – 28 мм. Сепарируемый материал загружается в аппарат с помощью воронки по направлению ММ. В выталкивающем поле горловины частицы с диэлектрическими проницаемостями, большими таковых среды, а также и проводящие частицы, образованные разноименно заряженными электродами 1, 2 и 3, 4, выталкиваются по направлению стрелок мм (рис.2) в области поля и отводятся в приемники КК [3].

Были проведены опыты на модельных смесях с различной крупностью порошка титана. Поскольку в ходе экспериментов по электролизному получению титана были получены осадки, содержащие не более 30% металла, то такое же соотношение и было выбрано для наших опытов. По крупности получаемый порошок титана состоит из частиц размером 30-50 мкм. Для моделирования процесса использовался порошок титана ПТОМ-2 с крупностью 0-40 мкм, а также стружка после опилования титанового прутка. Крупность стружки составляла 80-100 мкм. В качестве электролита для создания смеси брали фторид натрия марки «чда». Размер частичек соли, измеренный с помощью электронного микроскопа, составил 60-80 мкм. Опыт проводился по следующей методике. На электроды подавалось заданное высокое напряжение от узла питания. Смесь из приемного узла с массовым расходом 2 г/мин подавалась на пластинку из оргстекла. Угол наклонной плоскости изменялся в зависимости от условий опыта от 40 до 60 град. На выходе из установки разделяемые компоненты собирались в специальные прямоугольные емкости и анализировались на качество разделения.

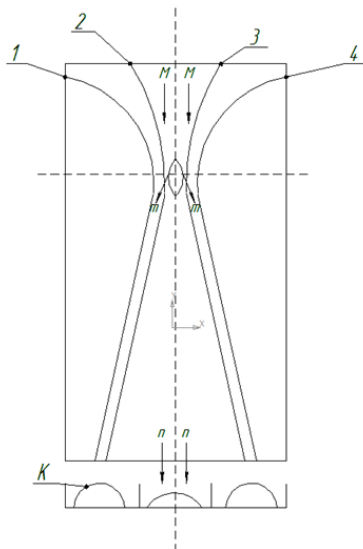


Рис.2. Диэлектрический сепаратор

Был проведен ряд экспериментов, в ходе которых были подобраны условия для наилучшего разделения смеси на отдельные компоненты по разной электрической проводимости. При неизменном массовом расходе для смеси с более мелким порошком титана они составили: напряжение на внутренних электродах 14 кВ, на внешних электродах 20 кВ, угол наклона 54 град. Для смеси, имеющей в своем составе более крупные частицы титана, параметры были такие: напряжение на внутренних электродах 12 кВ, на внешних 20 кВ. Угол наклона составил 46 град. Подбор условий был направлен на то, чтобы добиться степени разделения не менее 95% в одну стадию. Выделенный порошок титана не содержал видимых под микроскопом частиц электролита, однако химический анализ показал, что содержание титана в продукте составило 96.8%. Очевидно, что при таком малом размере частиц смеси не удастся полностью провести разделение. Тем не менее предложенный способ разделения является экономически выгодным, так как затраты на разделение составляют примерно 0.3 кВт на тонну, а степень разделения очень высока. Цель дальнейших исследований – подбор параметров для разделения реального катодного осадка, полученного при различных условиях электролиза.

### Литература

1. Червонный И.Ф., Листопад Д.А. Альтернативные технологии получения титана // Запорожская государственная инженерная академия. 2010. Вып. 22.
2. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: НТЛ, 2004. 184 с.
3. Олофинский Н.Ф. Электрические методы обогащения. Л.: Недра, 1977. 547 с.

### Сведения об авторах

#### **Ворошилов Федор Анатольевич,**

к.т.н., Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, k43@mail.ru

#### **Гайворонский Андрей Валерьевич,**

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, Andrey2300@mail.ru

#### **Чередниченко Константин Сергеевич,**

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, kostentschik@mail.ru

#### **Voroshilov Fedor Anatolyevich,**

PhD (Engineering), Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, k43@mail.ru

#### **Gaivoronsky Andrey Valeryevich,**

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, Andrey2300@mail.ru

#### **Cherednichenko Konstantin Sergeevich,**

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, kostentschik@mail.ru

## SYNTHESIS OF HIGH ACTIVE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON DOUBLE MOLYBDENUM CARBIDES

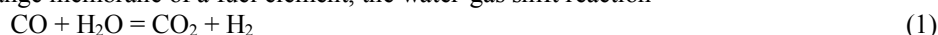
V.S. Dolmatov<sup>1</sup>, S.A. Kuznetsov<sup>1</sup>, E.V. Rebrov<sup>2</sup>, J.C. Schouten<sup>3</sup><sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia<sup>2</sup>University of Warwick, Warwick, UK<sup>3</sup>Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands**Abstract**

A new two-stage synthesis of double molybdenum and nickel carbides and high active and stable catalytic coatings of nickel-promoter molybdenum carbide in molten salts is developed. The first stage includes the formation of molybdenum–nickel alloys by an electrolytic method and currentless transfer in chloride melts. The second stage consists in the carbonization of the alloys in chloride-carbonate melt under various synthesis conditions. The stabilities of the nickel-promoter catalytic systems are studied, and their catalytic activities in the back water-gas shift reaction are determined.

**Keywords:**

*electrochemical synthesis, double molybdenum carbides, catalytic activity, water-gas shift reaction.*

The reforming of natural gas results in the formation of hydrogen with 10-12 vol % carbon monoxide. Since CO is a poison for the proton-exchange membrane of a fuel element, the water-gas shift reaction



is used to decrease its concentration to 1 vol % and to form an additional hydrogen volume. Since the water-gas shift reaction (WGSR) is reversible and exothermic, a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is now used for WGSR [1]. This catalyst has the following disadvantages. First, it occupies 70-80% of the catalyst system volume of a fuel processor. Second, copper oxidation makes this catalyst dangerously explosive. The use of precious metal-based catalysts is too expensive, and this type of catalysts undergoes degradation at a temperature above 573 K.

Molybdenum carbide is a promising catalytic system that can substitute for the well-known catalysts [2, 3]. The purpose of this work is to design the next generation of high-activity and stable Mo<sub>2</sub>C-based catalytic coatings for the water-gas shift reaction using electrochemical methods in molten salts. We are the first to apply two-stage electrochemical synthesis of double molybdenum and nickel carbides and nickel-promoter molybdenum carbides.

**Two-stage Electrochemical Synthesis of Double Carbides**

The salts were prepared as follows: they were mixed in the required quantities and loaded in a glassy carbon (SU-2000) crucible, which was placed in a hermetically closed retort made of a stainless steel. The latter was evacuated to a residual pressure of 0.7 Pa, first at room temperature and then stepwise at 473, 673 and 873 K. The cell was heated using a programmable furnace. The temperature was measured using a Pt-Pt10Rh thermocouple. The retort was filled with high purity argon (U-grade: < 3 ppm H<sub>2</sub>O and < 2 ppm O<sub>2</sub>), and the electrolyte was melted.

The temperature was measured with a Termodat-17E3 temperature controller. Molybdenum plates located on current leads were immersed in a molten electrolyte through special holes in the retort. We used a bulk anode made from a metallic disperse nickel powder.

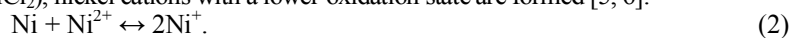
During investigations, we chose the following two regimes of preparing molybdenum and nickel alloys: electrolysis at a cathodic current density of 5 mA·cm<sup>-2</sup> in the NaCl–KCl–NiCl<sub>2</sub>–Ni melt (anode is metallic nickel), at a temperature of 1123 K, process time of 1 h and currentless transfer in the NaCl–KCl–NiCl<sub>2</sub>–Ni melt at the same temperature and time.

The cyclic voltammetric curves were measured at a potential sweep rate varied from 5·10<sup>-3</sup> to 2.0 V·s<sup>-1</sup> in the temperature range 973–1123 K. Cyclic voltammograms were recorded on molybdenum and glassy carbon working electrodes 0.5–2.0 mm in diameter with respect to a platinum wire, which was used as a quasi-reference electrode. The glassy carbon crucible served as an auxiliary electrode.

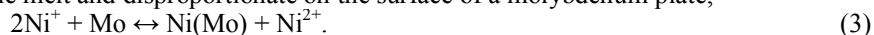
The prepared molybdenum and nickel alloys were carbonized under various conditions. Carbonization was performed by electrolysis in an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides containing carbonate-ions (5 wt % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) during cathodic polarization of a sample at a current density of 5 mA·cm<sup>-2</sup>. The other process parameters, namely, the electrolysis time and temperature are given in table 1.

After experiments the samples were washed in distilled water and alcohol.

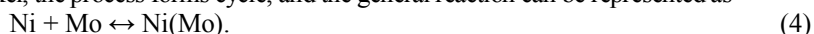
The currentless process can be described as a process whose driving force is represented by an alloy formation reaction [4]. When metallic nickel interacts with its salt (NiCl<sub>2</sub>), nickel cations with a lower oxidation state are formed [5, 6]:



These cations diffuse through the melt and disproportionate on the surface of a molybdenum plate,



The disproportionation is accompanied by the formation of an alloy and nickel cations with the oxidation state of +2. Ni<sup>2+</sup> cations again interact with metallic nickel, the process forms cycle, and the general reaction can be represented as

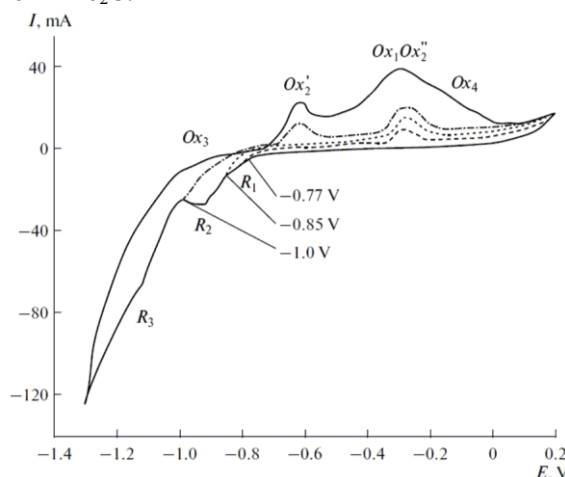


As follows from XRD analysis, MoNi and MoNi<sub>4</sub> alloys form on the surface of molybdenum plates during both currentless transfer and electrolysis. The alloy formation leads to the “loosening” of the molybdenum substrate surface, which increases the specific surface area of the samples during carbonization.

**Table 1.** Phase compositions of molybdenum-nickel alloys after carbonization

Alloy formation conditions		Carbide formation conditions	Phase composition	exp #
Melt NaCl–KCl– NiCl <sub>2</sub> –Ni, 1123 K	currentless, 1 h	923 K, 0.5 h	Mo <sub>5</sub> Ni <sub>1</sub> Ni <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C, Mo <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> , MoC	<b>A</b>
		973 K, 1 h	Mo, Ni, Mo <sub>2</sub> C, Ni <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	
		1023 K, 3 h	Mo, Ni, Mo <sub>2</sub> C	
		1123 K, 5 h	Mo <sub>2</sub> C, Mo, Ni, β-NiMoO <sub>4</sub>	
	electrolysis, <i>i</i> <sub>c</sub> = 5 mA·cm <sup>-2</sup> , 1 h	923 K, 0.5 h	Mo, Ni	<b>B</b>
		1123 K, 5 h	Mo, Ni, Mo <sub>2</sub> C Mo <sub>2</sub> C, Mo, Ni, β-NiMoO <sub>4</sub> Mo, Ni, NiC, Mo <sub>2</sub> C	<b>C</b>

Fig. 1 shows the cyclic voltammograms recorded at various reverse potentials on a molybdenum electrode in the NaCl–KCl–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melt. These voltammetric curves have three cathodic waves (*R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub>, *R*<sub>3</sub>) and four electrooxidation peaks (*Ox*<sub>1</sub>, *Ox*<sub>2</sub><sup>'</sup>, *Ox*<sub>2</sub><sup>''</sup>, *Ox*<sub>3</sub>). The height of wave *R*<sub>1</sub> decreases monotonically with increasing polarization rate and almost vanishes at rate of 1.0 V·s<sup>-1</sup>. At the potential corresponding to wave *R*<sub>1</sub>, we performed potentiostatic electrolysis on the molybdenum electrode to form Mo<sub>2</sub>C.

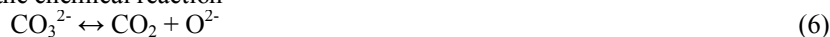


**Fig.1.** Cyclic voltammograms on a molybdenum electrode in the NaCl–KCl–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melt at various reverse potentials. The electrode area is 0.238 cm<sup>2</sup>, the polarization rate is 0.1 V·s<sup>-1</sup>. *T* = 1023 K. Concentration of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 2.37·10<sup>-4</sup> mol·cm<sup>-3</sup>. The quasi-reference electrode: platinum

The electroreduction *R*<sub>1</sub> current density is very low, which is likely to be caused by a low concentration of carbon-containing particles. Wave *R*<sub>1</sub> can correspond to the reduction of carbon dioxide, since the solubility of CO<sub>2</sub> in the NaCl–KCl melt at the given temperature is (6–8)·10<sup>-8</sup> mol·cm<sup>-3</sup> and the electrode process can be described by the following reaction



In the presence of a carbonate ion, the chemical reaction



precedes reaction (5).

The use of reverse at the potentials corresponding to wave *R*<sub>1</sub> (–0.77 V with respect to the platinum reference quasi-electrode) is accompanied by oxidation wave *Ox*<sub>1</sub> corresponding to the dissolution of Mo<sub>2</sub>C. The reverse from the base of wave *R*<sub>2</sub> (–0.850 V) does not cause a new oxidation wave, and the peak *Ox*<sub>1</sub> height increases. This behavior means that only the Mo<sub>2</sub>C phase forms on the molybdenum electrode in the cathodic half-cycle at these conditions and waves *Ox*<sub>2</sub><sup>''</sup> and *Ox*<sub>1</sub> had the same potential which corresponds to the dissolution of Mo<sub>2</sub>C. A new anodic peak *Ox*<sub>2</sub><sup>'</sup> was observed in the anodic region when a more negative potential –0.887 V vs. Pt was applied corresponding to *R*<sub>2</sub> wave. This peak can be assigned to the dissolution of the MoC phase. Therefore, the electrode processes corresponding to wave *R*<sub>2</sub> can be described by the following reactions:



Waves *R*<sub>3</sub> and *Ox*<sub>3</sub> correspond to the discharge of alkali metal cations at the molybdenum cathode and the dissolution of alkali metals, respectively. Shoulder *Ox*<sub>4</sub> on the voltammograms arises from the oxidation of oxide ions at a molybdenum surface, as it was confirmed by addition of Li<sub>2</sub>O to the melt.

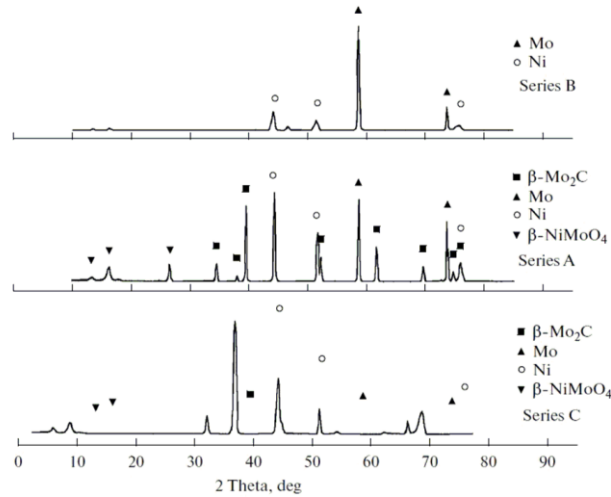


Fig.2. XRD patterns of the coatings produced in series A, B, and C

Table 1 gives the products of the carbonization of molybdenum–nickel alloys synthesized under various conditions. The optimum carbonization conditions lead to the formation of Mo<sub>2</sub>C and double carbides rather than MoC, since it has a low catalytic activity. Fig.2 shows the XRD patterns of the coatings produced in series A, B, and C experiments, and fig.3 shows a micrograph of the surface of one sample from the A series.

#### Catalytic Activity of Double Molybdenum and Nickel Carbides and Nickel-Promoter Molybdenum Carbides

We performed three series of experiments to study the catalytic activity of double molybdenum and nickel carbides and nickel-promoter molybdenum carbides (table 1; series A, B, C).

We investigated the back water-gas shift reaction using a set of five 40x10x0.1-mm coated plates. The initial area of the set was approximately 40 cm<sup>2</sup>. This set was placed into a glass reactor through which gases of certain compositions passed. At the exit from the reactor, the gas compositions were subjected to on-line analysis with a Varian 3800 chromatograph equipped with a thermal conductivity detector.

The samples were preliminarily processed a flow of a gas mixture of hydrogen (50 vol %) and helium (50 vol %) upon gradual heating to 673 K at a rate of 1 K·min<sup>-1</sup>.

The catalytic activity and the reaction order were determined at atmospheric pressure. Carbon dioxide, hydrogen, and helium were used as inlet gases; their ratio was changed as a function of experimental conditions; and the total pressure in all experiments was constant (1·10<sup>5</sup> Pa). A change in the atmospheric pressure was taken into account in experiments. The temperature inside the reactor was varied from 473 to 598 K. The hydrogen pressure was excessive, since the reaction is controlled by a carbon dioxide flow, and the CO<sub>2</sub> partial pressure was changed from 300 to 1200 Pa.

We determined the catalytic activities of the samples of series A, B, and C. Table 2 presents the following data for determining the catalytic activities of the synthesized samples: conversion of carbon dioxide ( $X_{CO_2}$ ), selectivity ( $S$ ), and the yield of the products of the back WGSR ( $Y$ ). We found that series A has the maximum catalytic activity.

**Table 2.** Temperature dependences of the CO<sub>2</sub> conversion, the selectivity, and the yield of the products of the back water-gas shift reaction

$T, K$	$X_{CO_2}$	$S_{CH_4}$	$S_{CO}$	$S_{CH_4} / S_{CO}$	$Y_{CH_4}$	$Y_{CO}$
483	0.0564	0.334	0.675	0.49	0.01885	0.03809
493	0.0669	0.316	0.740	0.43	0.02114	0.04951
503	0.0823	0.328	0.760	0.43	0.02699	0.06254
513	0.0974	0.389	0.801	0.49	0.03787	0.07799
523	0.1283	0.371	0.660	0.56	0.04760	0.08467

Conversion is the ratio of the concentration of reacted CO<sub>2</sub> to the initial CO<sub>2</sub> concentration, i.e., the degree of transformation of CO<sub>2</sub> into the products of the reaction  $X_{CO_2}$

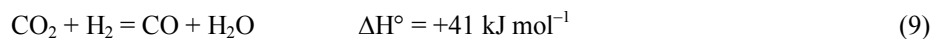
$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}^0 - C_{CO_2}}{C_{CO_2}^0}$$

where  $C_{CO_2}^0$  is the initial CO<sub>2</sub> concentration and  $C_{CO_2}$  is the final CO<sub>2</sub> concentration.

Selectivity  $S_{CH_4}$  or  $S_{CO}$  is a dimensionless quantity, i.e., part of unity, where unity determines the carbon material balance: if 1 mol CO<sub>2</sub> enters into the reaction, we have  $S_{CH_4} + S_{CO} = 1$ . The selectivity was calculated by the formulas:

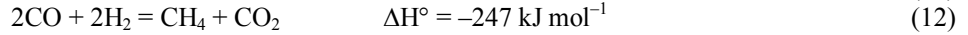
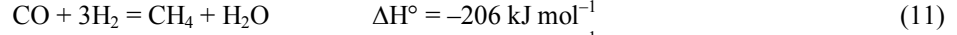
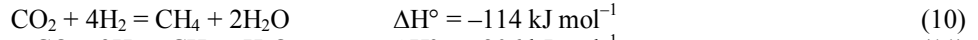
$$S_{CH_4} = \frac{c_{CH_4}}{c_{CO_2}^0 - c_{CO_2}}, S_{CO} = \frac{c_{CO}}{c_{CO_2}^0 - c_{CO_2}}.$$

The products of the back water-gas shift reaction were found to be carbon monoxide, water, and methane. Thus, the back WGSR



is accompanied by the formation of methane,





It was shown that the back WGSR is a first-order reaction, the activation energy in the Arrhenius equation

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

is  $E_a = 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : the reaction constant is  $k = 4.51 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  (at 523 K), and the preexponential factor is  $7.62 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ .

The coatings of the nickel-promoter molybdenum carbides are stable at least for 30 h. After measuring the catalytic activity, the phase composition of these coatings is unchanged. We also found no changes in the morphology of the nickel-promoter molybdenum carbides after their catalytic activity measurements.

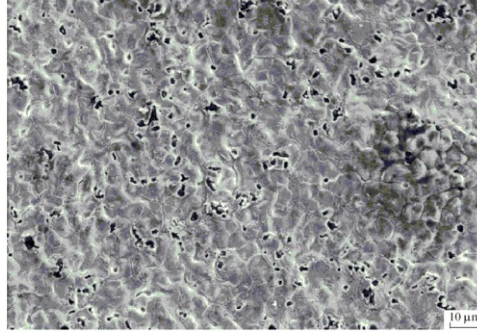


Fig.3. Micrograph of a molybdenum-nickel alloy produced by currentless transfer in the  $\text{NaCl-KCl-NiCl}_2\text{-Ni}$  melt at 1123 K for 1 h followed by carbonization in the  $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3$  melt at  $i_c = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and  $T = 1123 \text{ K}$  for 5 h (series A)

The conversion of carbon dioxide on the synthesized catalysts is an order of magnitude higher than the conversion of  $\text{CO}_2$  on molybdenum carbide [7]. Since methane formation is an undesirable process in WGSR, it is necessary to check the probability of methane formation in the forward water-gas shift reaction. We assume that the synthesized coatings can also be active catalysts for the forward reaction.

Since metallic nickel is a catalyst for the formation of carbon due to the decomposition of methane and the disproportionation of CO, these processes can result in catalyst deactivation and the clogging of the proton-exchange membrane of a fuel element by elementary carbon,



In our case, however, we did not detect carbon formation during the back WGSR.

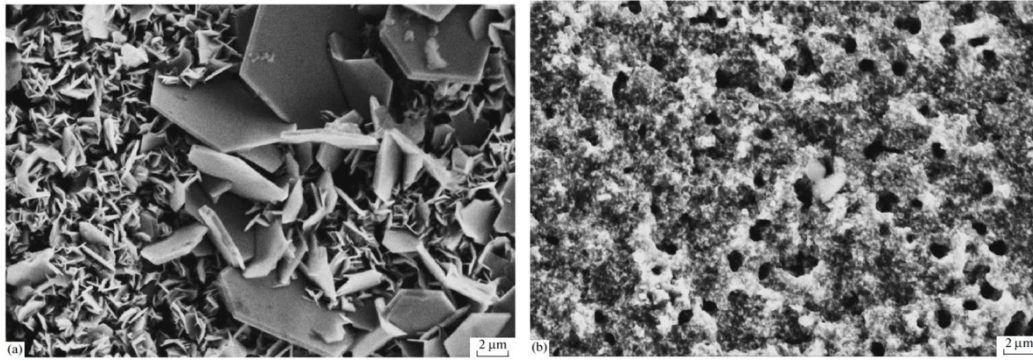


Fig.4. Molybdenum-cobalt alloy produced by currentless transfer in the  $\text{NaCl-KCl-CoCl}_2$  melt in contact with Co,  $T = 1123 \text{ K}$ ,  $\tau = 1 \text{ h}$ , followed by carbonization in the  $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3$  melt,  $i_c = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $T = 1023 \text{ K}$ ,  $\tau = 3 \text{ h}$  (a); molybdenum-cobalt alloy produced by electrolysis in the same melt,  $i_c = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $T = 1123 \text{ K}$ ,  $\tau = 1 \text{ h}$ , followed by carbonization  $i_c = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $T = 1123 \text{ K}$ ,  $\tau = 5 \text{ h}$  (b)

Apparently, the use of double molybdenum and cobalt carbides and nickel-promoter molybdenum carbides in the forward and back water-gas shift reaction makes it possible to avoid methane formation. Therefore, we will study the catalytic activities of double Mo and Co carbides and nickel-promoter molybdenum carbides. The preliminary results of synthesizing these carbides demonstrate that their surface is much more developed as compared to the nickel-containing compositions (Fig.4). The products of carbonization of the molybdenum and cobalt alloys are carbides  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$ ,  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$ , and cobalt-promoter  $\text{Mo}_2\text{C}$  depending on the synthesis conditions.

Thus we proposed a new two-stage method for synthesizing double molybdenum and nickel carbides and nickel-promoter molybdenum carbide. It consists in electrochemical synthesis of molybdenum and nickel alloys in chloride melt followed by carbonization in chloride-carbonate melt.

## References

1. Amadeo N.E., Laborde M.A. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor // *Int. J. Hydrogen Energ.* 1995. Vol. 20. P. 949-956.
2. Study of the water-gas shift reaction on Mo<sub>2</sub>C/Mo catalytic coatings for application in microstructured fuel processors / E.V. Rebrov, S.A. Kuznetsov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten // *Catal. Today.* 2007. Vol. 125. P. 88-96.
3. A microstructured reactor/heat-exchanger for the water-gas shift reaction operated in the 533-673 K range / A.R. Dubrovskiy, E.V. Rebrov, S.A. Kuznetsov, J.C. Schouten // *Catalysis Today.* 2009. Vol. 147. P. 198-203.
4. Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Interaction of metals in ionic melts. Moscow: Science, 1991.
5. Baimakov Yu.V., Tomskikh I.V. Solidification of a transition metal on a cathode during electrolysis of its chlorides (nickel as an example) // *Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten Salts and Slags.* Leningrad: Khimiya, 1968. P. 52-64.
6. Potapov A.M. Electronic absorption spectra and redox potentials of the dilute solutions of nickel and chromium chlorides in the molten chlorides of alkali metals: thesis. Ekaterinburg: HTE, 1991.
7. Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift / J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L. Thompson / *Catal. Lett.* 2000. Vol. 65. P. 193-195.

## Information about the authors

### Dolmatov Vladimir,

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Valdemarusss@gmail.com

### Kuznetsov Sergey,

Dr.Sc.(Chemistry), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

### Rebrov Evgeny,

Dr.Sc.(Chemistry), University of Warwick, Warwick, UK, e.rebrov@warwick.ac.uk

### Schouten Jacob Cornelis,

PhD, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands, j.c.schouten@tue.nl

УДК 541.135

## КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

**В.С. Долматов, С.А. Кузнецов**

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

### Аннотация

Изучено электрохимическое поведение фторидных комплексов тантала в расплаве NaCl-KCl при их титровании карбонат-ионами. Определены условия совместного сосуществования в расплаве комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых возможен электрохимический синтез карбида тантала. Установлены условия совместного электровосстановления комплексов кремния и карбонат-ионов с образованием карбида кремния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавкой фторида натрия.

### Ключевые слова:

*совместное электровосстановление, электролиз, фторидные комплексы тантала и кремния, карбонат-ионы, карбиды тантала и кремния, вольт-амперные кривые.*

## CATHODIC PROCESSES AND CHEMICAL REACTIONS IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TANTALUM AND SILICIUM CARBIDES IN MOLTEN SALTS

**V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov**

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

### Abstract

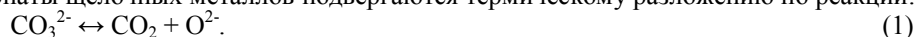
Electrochemical behavior of tantalum fluoride complexes in the NaCl-KCl melt has been studied under carbonate-ions titration. The conditions of tantalum complexes and carbonate-ions coexistence in the melt were determined, under which electrochemical synthesis of tantalum carbides was possible. Conditions of joint silicon and carbon electroreduction with formation of silicon carbide in an equimolar sodium and potassium chlorides melt with addition of NaF were found.

### Keywords:

*joint electroreduction, electrolysis, fluoride complexes of tantalum and silicon, carbonate-ions, tantalum and silicon carbides, voltammograms.*

Карбиды тугоплавких металлов являются перспективными материалами для использования в различных областях техники, включая аэрокосмическую [1-3]. Перспективным методом получения порошков и покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния является электрохимический синтез в солевых расплавах. В тех случаях, когда необходим синтез порошков узкого фракционного состава и получение сплошных покрытий на изделиях сложной конфигурации, электрохимическое осаждение имеет несомненные преимущества перед другими методами. При электрохимическом синтезе образование соединений реализуется на атомном уровне, что позволяет проводить процесс при низких температурах 973-1123 К, а электролиз расплавов с применением импульсного и реверсивного токов обеспечивают возможность легко регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру покрытий, размер зерен (вплоть до наноразмеров).

Для синтеза карбида тантала в настоящей работе использовался солевой расплав  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7\text{-K}_2\text{CO}_3$ . Известно, что карбонаты щелочных металлов подвергаются термическому разложению по реакции:



Появление в расплаве «свободных» анионов кислорода должно неизбежно привести к образованию оксофторидных комплексов тантала.

Рассмотрим трансформацию вольт-амперных кривых расплава  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$  при введении в него карбоната калия в отношении  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 = 0.75$  в зависимости от времени (рис. 1).

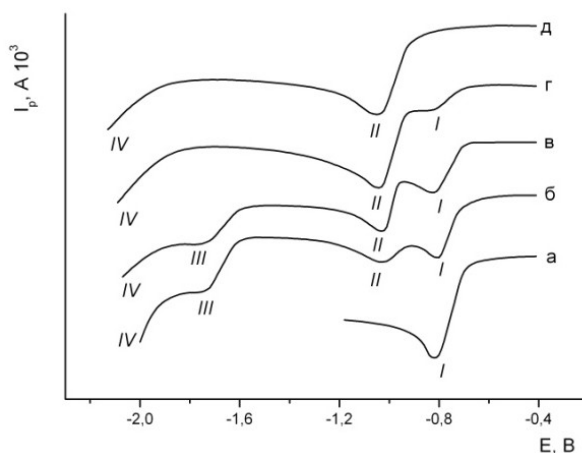


Рис.1. Трансформация вольт-амперных кривых расплава  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$  при введении в него карбоната калия:  $v=0.5 \text{ В/с}$ ;  $C_{\text{K}_2\text{TaF}_7}=6.73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ ;  $S=0.322 \text{ см}^2$ ;  $T = 1023 \text{ К}$ . Мольное отношение  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 = 0.75$ ; а – 0 мин; б – 15 мин; в – 40 мин; г – 1 ч 20 мин; д – вольтамперограмма после окончания взаимодействия при мольном отношении  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7=1:1$

При введении карбоната калия в расплав пик I, отвечающий электровосстановлению комплексов  $\text{TaF}_7^{2-}$ , уменьшается, и появляются два новых пика II и III (рис. 1б). Пик II отвечает разряду монооксифторидных комплексов тантала, а пик III – разряду карбонат-ионов. С течением времени высота пика II постепенно увеличивается, а высота пика III уменьшается (рис. 1в). Наконец, при определенном времени взаимодействия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с расплавом  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$  волна разряда карбонат-ионов не наблюдается и на вольтамперограмме фиксируются лишь волны разряда фторидных и монооксифторидных комплексов тантала (рис. 1г). Такая трансформация вольт-амперных кривых связана с протеканием реакции:



При мольном отношении  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7=1.0$  наблюдается аналогичная трансформация вольтамперограмм, но после окончания взаимодействия по реакции (2) в расплаве присутствуют лишь монооксифторидные комплексы тантала (рис. 1д). Потенциостатический электролиз у подножия волны III (рис. 1б, в) и временном интервале 40-50 мин после введения карбоната калия приводит к образованию на катоде TaC. Сдвиг потенциала электролиза в отрицательную область ведет к образованию не только TaC, но и аморфного углерода. Причем соотношение углерода к карбиду тантала увеличивается при использовании более отрицательных значений потенциала.

В солевых расплавах с соотношением  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 > 1.0$  образуются диоксофторидные комплексы, разряд которых приводит к формированию оксидов тантала и его оксофторидных соединений и электрохимический синтез не приводит к образованию карбида тантала.

Таким образом, соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7=1.0$  является оптимальным для синтеза карбидов тантала, а временной интервал составляет 40-50 мин после введения карбоната калия. После этого для получения карбида тантала необходима корректировка электролита. Время корректировки электролита удобно определять по отсутствию на вольтамперограммах волны III (рис. 1).

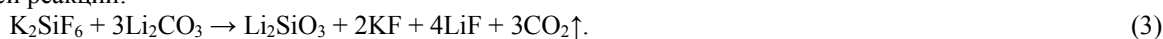
Можно также использовать ИК-спектроскопический метод анализа закаленных проб электролита. Поскольку в расплаве после окончания взаимодействия присутствуют лишь монооксофторидные комплексы, то такой переход от фторидных комплексов к монооксофторидным четко фиксируется на ИК-спектрах.

Время окончания взаимодействия (корректировки электролита), определенное электрохимическим и ИК-спектроскопическим методом, хорошо согласуются друг с другом.

Получение карбида кремния из расплава солей  $\text{NaCl-KCl-NaF}$  (10 мас. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , по-видимому, сопряжено с теми же трудностями, что и электрохимический синтез карбида тантала в расплаве  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7\text{-K}_2\text{CO}_3$ .

Трансформация вольтамперных кривых расплава  $\text{NaCl-KCl-NaF}$  (10 мас. %) при введении в него  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  представлена на рис. 2. После введения в расплав карбонат-ионов (рис. 2б) на вольт-амперных кривых фиксируются три катодные волны ( $R_1, R_2, R_3$ ) и три пика электроокисления ( $Ox_1, Ox_2, Ox_3$ ). Волны  $R_1$  и  $R_2$  отвечают электровосстановлению комплексов кремния [4]. Потенциостатический электролиз при потенциалах волны  $R_3$  приводит к образованию рентгеноаморфных порошков. Химический анализ (метод автоматического кулонометрического титрования анализатором АН-7529) и метод масс-спектропии с лазерной абляцией показывают, что атомное отношение С к Si меняется в широких пределах от 1 до 10, увеличиваясь при движении потенциала в отрицательную область. После прокалки полученных порошков на воздухе в муфельной печи при температуре 773-873 К в течение 40-60 мин, приводящей к выжиганию углерода, атомное отношение кремния к углероду становится равным 1:1. Таким образом, волна  $R_3$  отвечает электрохимическому синтезу SiC.

После добавки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в расплав  $\text{NaCl-KCl-NaF}$  (10 мас. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с течением времени высота волн  $R_1$  и  $R_2$  уменьшается и при времени взаимодействия 20-25 мин они полностью исчезают, что позволяет предположить образование нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донного осадка показал наличие в нем силиката лития, который образуется за счет взаимодействия компонентов электролита по следующей реакции:



Волна  $R_4$  на рис. 2 отвечает разряду карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , вследствие избытка, превышающего стехиометрию реакции (3).

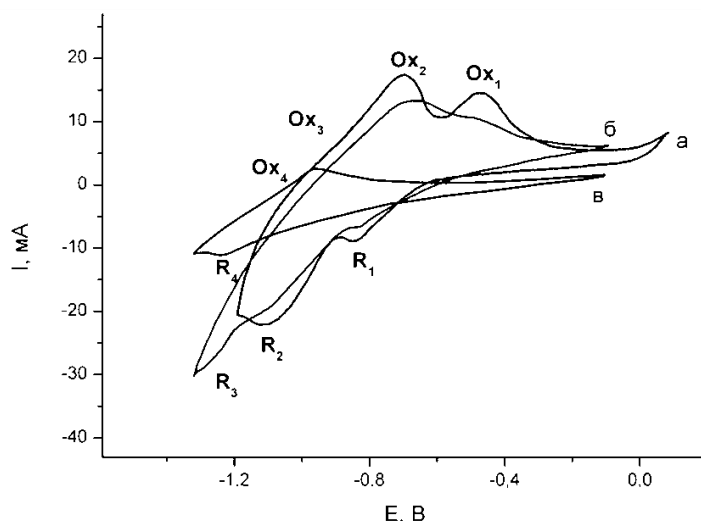


Рис. 2. Трансформация циклических вольтамперограмм в течение времени на серебряном электроде в расплаве  $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{SiF}_6$  после добавления карбонат-ионов, отношение  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{SiF}_6=3.23$ : а – 0 мин; б – 20 мин; в – 40 мин. Температура 1123 К. Скорость поляризации 0.2 В/с. Квазиэлектрод сравнения – платина

Следовательно, для электрохимического синтеза карбида кремния в солевом расплаве  $\text{NaCl-KCl-NaF}$  (10 мас. %) -  $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-Li}_2\text{CO}_3$  мольное отношение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  к  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  должно быть  $\leq 3$ , необходимо и соблюдение временного интервала процесса синтеза 20-25 мин. Добавление карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в расплав должно осуществляться непосредственно перед электролизом.

## Литература

1. Preparation and growth mechanism of TaCx whiskers / Yong-Jun Chen, Jian-Bao Li, Qiang-Min Wei, Hua-Zhang Zhai. // J. Cryst. Growth. 2001. Vol. 224, Issues 3-4, P. 244-250.
2. Lin Dechun, Zhang Dexiong, Chen Jirong. A review of status and prospects of the materials for solid rocket motors // Aerospace Mater. and Technol. 1999. Vol. 24, Issue 4, P. 1-5.
3. Ahlen N., Johnsson M., Nygren M. Oxidation behaviour of  $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{C}$  and  $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{C}_y\text{N}_{1-y}$  whiskers // Thermochim. Acta. 1999. Vol. 336, Issues 1-2, P. 111-120.
4. Долматов В.С., Кузнецова С.В., Кузнецов С.А. Вольт-амперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. Т. 45, №7, С. 797-803.

## *Сведения об авторах*

**Долматов Владимир Сергеевич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Valdemarusss@gmail.com

**Кузнецов Сергей Александрович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

**Dolmatov Vladimir Sergeevich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Valdemarusss@gmail.com

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

УДК 620.193:621.3.035.455

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОДЛОЖЕК РОТОРОВ КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА В НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕМ РАСПЛАВЕ**

**А.Р. Дубровский<sup>1</sup>, М.А. Окунев<sup>2</sup>, О.В. Макарова<sup>1</sup>, Е.А. Махаев<sup>3</sup>, В.В. Святыи<sup>3</sup>, С.А. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Мурманский государственный технический университет, Апатиты, Россия

<sup>3</sup>Государственный научный центр Российской Федерации АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ «ЭЛЕКТРОПРИБОР»», Санкт-Петербург, Россия

### **Аннотация**

Исследовано взаимодействие расплава  $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{NbF}_7$  с материалами подложек роторов криогенного гироскопа. В качестве исследуемых материалов были использованы: керамика состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , бериллий и углеситалл. Показано, что бериллий корродирует с наибольшей скоростью, керамика подвергается коррозии в расплаве с образованием на ее поверхности оксидов ниобия различных степеней окисления. Установлено, что из исследуемых материалов единственной перспективной подложкой является углеситалл, который не подвергается коррозии в расплаве.

### **Ключевые слова:**

коррозия, ниобийсодержащий расплав, углеситалл, ротор криогенного гироскопа.

## **INVESTIGATION OF CRYOGENIC GYROSCOPE ROTOR SUBSTRATES CORROSION RESISTANCE IN NIOBIUM-CONTAINING MELT**

**A.R. Dubrovskii<sup>1</sup>, M.A. Okunev<sup>2</sup>, O.V. Makarova<sup>1</sup>, E.A. Makhaev<sup>3</sup>, V.V. Svyatyy<sup>3</sup>, S.A. Kuznetsov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

<sup>3</sup>State Research Center of the Russian Federation Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, Russia

### **Abstract**

The interaction of the  $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{NbF}_7$  melt with cryogenic gyroscope rotor substrates materials was investigated. As the substrate materials the ceramic (composition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), beryllium and pyroboroncarbon were used. It was shown that beryllium corroded with the greatest rate, ceramics corrode in the melt to form on the surface the niobium oxides of different oxidation states. It was found that pyroboroncarbon is the only perspective substrate for deposition of niobium coatings because the corrosion of this material was not observed in the melt.

### **Keywords:**

corrosion, niobium-containing melt, pyroboroncarbon, cryogenic gyroscope rotor.

В подавляющем большинстве гироскопов, в том числе и криогенных, реализуется измерение угла рассогласования корпуса относительно ротора, стремящегося сохранять неизменным свое положение в инерциальном пространстве. Точность гироскопа определяется в основном наличием возмущающих моментов различного происхождения, приводящих к изменению положения ротора относительно инерциального пространства, и погрешностями датчиков угла.

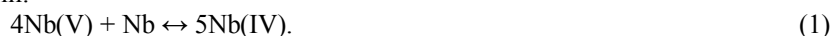
Использование низких температур и явления сверхпроводимости при создании гироскопа позволяет уменьшить значительную часть возмущающих моментов и повысить точность измерения угла рассогласования, а следовательно, улучшить его точностные характеристики.

Использование ниобия в области криогенной техники насчитывает уже несколько десятилетий. Это обусловлено несколькими причинами. Он имеет наибольшую область идеального диамагнетизма и высокую, по сравнению с другими элементами, критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Кроме того, ниобий – технологичный материал. Он легко поддается обработке механическими, химическими и электрохимическими методами [1].

Возможными материалами подложек ротора являются: сталь, бериллий, керамика, Nb, углеситалл (УС). Из механических свойств бериллия следует отметить большой модуль упругости – 30 000 кг/мм. Это на 40% больше, чем у стали, что в сочетании с легкостью бериллия качество весьма ценное. Высокая прочность сохраняется даже при 800°C. Бериллий – самый твердый элемент II группы. С другой стороны, он недостаточно пластичен и с трудом поддается механической обработке. Применение керамических материалов обусловлено следующими преимуществами: сохранением механических свойств при высоких температурах и высокой износостойкостью. Из недостатков керамических материалов основным считается хрупкость, обусловленная жесткостью связей в кристаллической решетке. Высокая твердость, отсутствие пластичности, низкая стойкость к тепловым ударам, склонность к растрескиванию создают трудности при механической обработке, особенно при получении изделий сложной геометрической формы с высокой точностью и качеством обработки. Ниобий и сталь являются тяжелыми материалами, проводящими электрический ток, углеситалл – легкий и проводящий материал, керамика не проводящий материал. Для использования вышеуказанных материалов в качестве роторов криогенных гироскопов на них необходимо нанести сверхпроводящее покрытие из ниобия.

Существует ряд методов для нанесения ниобиевого покрытия. Самым перспективным методом для нанесения сверхпроводящих покрытий является электролиз из расплавленных солей. Поскольку расплавленные соли являются агрессивной средой, необходимо исследовать поведение материалов в расплаве.

Испытания на коррозионную стойкость проводили в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>(8 мас. %). Ячейка для испытаний представляла собой реторту с холодильником, которую помещали в силитовую печь. Внутри реторты находился стеклоуглеродный тигель, футерованный ниобиевой фольгой. Тигель с фольгой служил контейнером для солевой смеси. Ячейка вакуумировалась и заполнялась инертным газом – аргоном. Расплав выдерживали в течение 2 ч в контакте с металлическим ниобием для образования в расплаве комплексов Nb(IV) по реакции:



Образцы различной формы из керамики, бериллия и углеситалла помещались в расплав указанного выше состава и выдерживались в нем при температуре 750°C, время экспериментов варьировалось от 10 мин до 12 ч.

Для характеристики полученных покрытий использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ (РФА); оптическая микроскопия. Для идентификации катодных продуктов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с монохроматическим CuK<sub>α</sub>-излучением и скоростью развертки 0.25 град мин<sup>-1</sup>. Микроанализ проводили при помощи анализатора изображения Thixomet, включающего оптический микроскоп Observer.D1m фирмы «Karl Zeiss» и атомно-силовой комплекс NanoSpec.

Поскольку керамика является не токопроводящим материалом, перед экспериментом на образцы наносили покрытие из молибдена методом магнетронного напыления. Исследование поверхности образца выявило, что данным методом невозможно получить сплошное покрытие и площадь пор в среднем составляет 200 мкм<sup>2</sup> (рис.1).

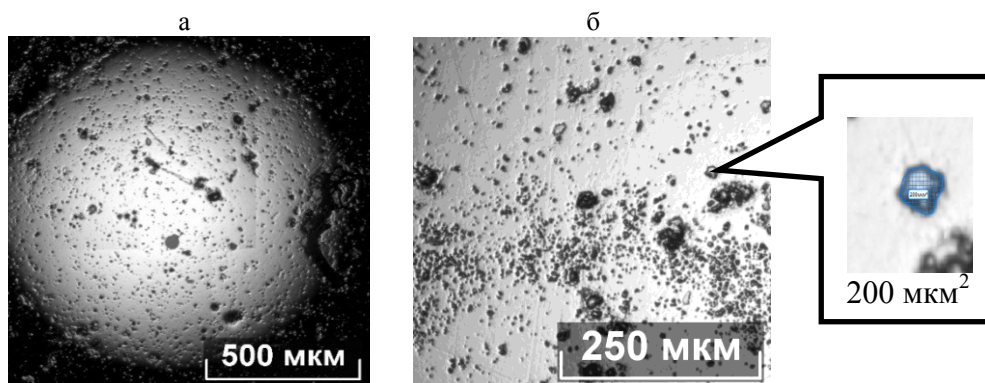
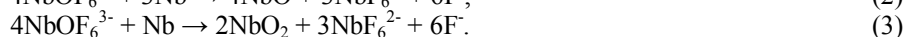
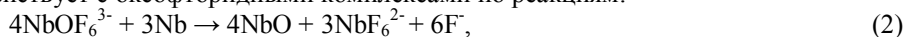


Рис.1. Макро- (а) и микроструктура (б) керамического образца с защитным покрытием молибдена толщиной 1 мкм в исходном состоянии

Образцы из керамики с защитным покрытием молибдена помещали в расплав с температурой 750°C и выдерживали в нем 10 мин. По окончании эксперимента наблюдалось отслаивание молибденового покрытия, вследствие взаимодействия расплава с материалом подложки с образованием оксидов ниобия различной степени окисления. Появление оксидов связано с тем, что комплексы  $\text{NbF}_6^{2-}$  имеют большое сродство к кислороду и при взаимодействии с оксидным материалом образуют оксофторидный комплекс ниобия в высшей степени окисления –  $\text{NbOF}_6^{3-}$  [2, 3]. Процесс стабилизации высшей степени ниобия сопровождается и понижением степени окисления (реакция диспропорционирования) с образованием металлического ниобия, который в свою очередь взаимодействует с оксофторидными комплексами по реакциям:



Исследование поверхности образца после эксперимента показало, что площадь пор в среднем увеличилась в 27 раз (рис.2).

Образцы из бериллия шарообразной и цилиндрической форм были испытаны при тех же условиях, что и образцы из керамики. Было показано, что происходит растворение подложки – бериллия с высокой скоростью, поскольку его электродный потенциал имеет большее отрицательное значение, чем ниобий. На рис.3 представлены изображения поверхности цилиндрического образца. Видно, что на поверхности образца до испытаний явно выражены борозды от механической обработки. После испытаний поверхность принимает вид, характерный для материала подвергнутого растворению.

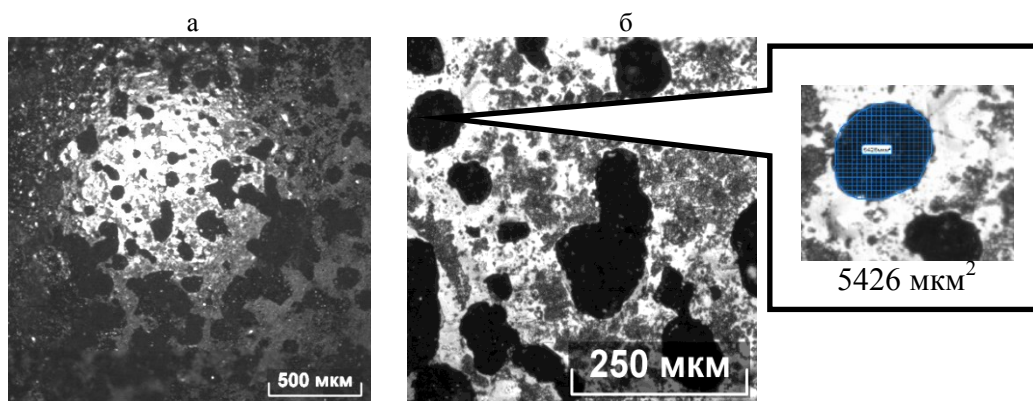


Рис.2. Макро- (а) и микроструктура (б) керамического образца после испытаний на коррозионную стойкость

Образцы из углесталла выдерживали в ниобийсодержащем расплаве в течение 3 и 12 ч при температуре 750°C. При времени эксперимента 3 ч образование карбида ниобия на углесталле не фиксируется РФА, а при 12-часовом опыте образец покрывался тонкой пленкой карбида ниобия.

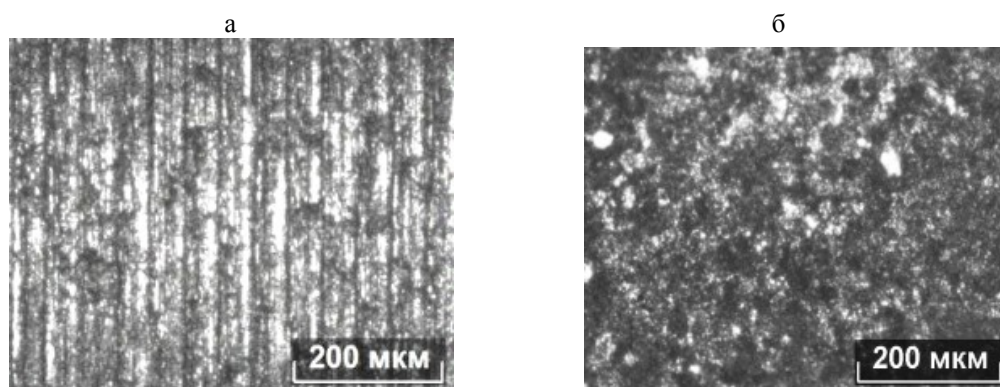


Рис.3. Микроструктура боковой поверхности бруска из бериллия до (а) и после (б) испытаний на коррозионную стойкость

Механизм образования карбида ниобия может быть описан следующим образом. При контакте металлического ниобия со сплавом в нем самопроизвольно протекает реакция (1) с образованием восстановленной формы ниобия, комплексы  $\text{Nb(IV)}$  диффундируют к подложке углесталла, диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида ниобия [4]:



Движущей силой реакции (4) является энергия карбидообразования  $\Delta G_{\text{NbC}}$ .

Комплексы Nb(V), появляющиеся в расплаве вследствие реакции (4), диффундируют к металлическому ниобию, вступают с ним во взаимодействие (1) с образованием комплексов восстановленной формы Nb(IV). Таким образом, процесс переноса ниобия на поверхность углесталла замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом реакций (1), (4) может быть записана как:



Обобщенные данные по коррозионным испытаниям приведены в таблице.

Результаты коррозионных испытаний образцов из различных материалов и формы

№ образца	Время выдержки $t$ , мин	Убыль массы, %/скорость коррозии, $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$	РФА образцов	Состояние поверхности образца
Ш 5-К $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 1 мкм	10	0.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mo, NbO, $\text{Nb}_4\text{O}_5$ , $\text{NbO}_2$	Отслаивание Mo покрытия
Ш 6-К $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 0.75 мкм	10	0.16	То же	То же
Брус $\text{Al}_2\text{O}_3$	50	3.5/20	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , NbO, $\text{Nb}_4\text{O}_5$ , $\text{NbO}_2$	Покрытие + дендриты
Брус УС	3 ч	–	–	–
Брус УС	12 ч	-0.42	NbC	Покрытие
Цилиндр Be	10	3.2/37.5	Be, BeO	Растворение основы
Ш 1-Б Be/Mo 1 мкм	10	1.05	Be, BeO	Отслаивание Mo покрытия

**Примечание.** Ш – шар; 1 – № образца; К и Б – керамика и бериллий соответственно;  $\text{Be}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{Mo}$  1 мкм – бериллий(керамика) с покрытием молибдена толщиной 1 мкм.

Как видно из данных таблицы, в экспериментах с керамикой с различной толщиной защитного покрытия молибдена наблюдается убыль массы образцов, вызванная коррозией, образуются различные оксиды ниобия, происходит отслаивание покрытия. В случае с образцом из керамики без защитного покрытия наблюдается значительное увеличение скорости коррозии, образуется покрытие с дендритами.

Наибольшая скорость коррозии наблюдается у образца из бериллия без защитного покрытия. В случае с образцом из бериллия, покрытого молибденом, также происходит отслаивание покрытия. При экспозиции образца из УС в расплаве в течение 3 ч образование карбида ниобия РФА не фиксируется. При 12-часовом эксперименте образец покрывается тонкой пленкой карбида ниобия, не влияющей на сверхпроводящие свойства ниобия.

#### Литература

1. Жернаков О.А., Фрезинский В.С., Левин Л.А. Криогенные чувствительные элементы инерциальных навигационных систем: обзор. Л.: ЦНИИ «Румб», 1988. 200 с.
2. Кузнецов С.А., Калинин В.Т. Металлизация стеклокерамических технологических оболочек и оксидных материалов в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 748-758.
3. Кузнецов С.А., Гриневич В.В. Взаимодействие ниобия со своими хлоридными, фторидными и оксифторидными комплексами в расплавах хлоридов щелочных металлов // ЖПХ. 1994. Т. 67, № 9. С. 1423-1430.
4. Кузнецов С.А. Некоторые свойства тонкопленочных покрытий карбида ниобия на углеродистых сталях, полученных в солевых расплавах // ЖПХ. 1999. Т. 72, № 7. С. 1127-1131.

#### Сведения об авторах

**Дубровский Антон Решатович,**

к.т.н, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

**Окунев Максим Александрович,**

Мурманский государственный технический университет, г.Апатиты, Россия, max178235@mail.ru

**Макарова Ольга Викторовна,**

к.т.н, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, makarova@chemy.kolasc.net.ru

**Махаев Егор Александрович,**

Государственный научный центр Российской Федерации АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ «ЭЛЕКТРОПРИБОР»», г.Санкт-Петербург, Россия, machaev@yandex.ru

**Святой Василий Васильевич,**

к.т.н, Государственный научный центр Российской Федерации АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ «ЭЛЕКТРОПРИБОР»», г.Санкт-Петербург, Россия, blandau@eprib.ru



**Кузнецов Сергей Александрович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

**Dubrovskii Anton Reshatovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

**Okunev Maksim Aleksandrovich,**

Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, max178235@mail.ru

**Makarova Olga Viktorovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, makarova@chemy.kolasc.net.ru

**Makhaev Egor Aleksandrovich,**

State Research Center of the Russian Federation Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, Russia, machaev@yandex.ru

**Svyatyy Vasilii Vasil'yevich,**

PhD (Engineering), State Research Center of the Russian Federation Concern CSRI Elektropribor, JSC, Saint Petersburg, Russia, blandau@eprib.ru

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

УДК 621.793.6

## **СИНТЕЗ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫХ АЛЮМИНИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ**

**К.Р. Каримов, Я.Б. Чернов, Е.С. Филатов, В.В. Чебыкин**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### **Аннотация**

Разработанным в Институте методом термодиффузионного насыщения в порошковых смесях при механо-химической активации поверхности получены защитные алюминидные покрытия на тугоплавких металлах и сплавах. Изучены основные характеристики покрытий, исследовано влияние различных факторов на процесс насыщения поверхности детали алюминием. Установлено, что покрытия, состоящие из интерметаллидов насыщаемого металла с алюминием, сплошные, хорошо сцеплены с основой, имеют повышенную микротвердость и толщину 30-50 мкм.

### **Ключевые слова:**

*механохимическая активация, алюминидные покрытия, термодиффузионное насыщение, жаростойкость, титан, цирконий, алюминий, термодинамическое моделирование.*

## **SYNTHESIS OF THERMAL-DIFFUSION ALUMINIDE COATINGS DURING MECHANICAL ACTIVATION OF THE SURFACE**

**K.R. Karimov, Ya.B. Chernov, E.S. Filatov, V.V. Chebykin**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### **Abstract**

Aluminide protective coatings on refractory metals and alloys were obtained by the method of thermal diffusion saturation in powder mixtures with mechano-chemical activation of the surface. We studied the main characteristics of the coatings, the effect of various factors on the process of saturation of the surface with aluminum. It was found that the coatings consisting of intermetallics saturable metal with aluminum, are solid, well linked with the base, have the increased microhardness and thickness of 30-50 microns.

### **Keywords:**

*mechanochemical activation, aluminide coatings, thermal diffusion saturation, heat resistance, titanium, zirconium, aluminum, thermodynamic modeling.*

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН разработан способ термодиффузионной обработки металлов и сплавов [1], при котором насыщение ведется из порошковой смеси при механохимической активации поверхности. Порошковая смесь, содержащая диффузанта и инертный твердый разбавитель, а в некоторых случаях и химический активатор, подвергается непрерывному перемешиванию во вращающейся со скоростью 5-7 об/мин реторте. Схема применяемого аппарата приведена на рис.1. Насыщение проводится в инертной атмосфере при температуре 300-1000°C и времени выдержки 1-5 ч. При этом изделия подвергаются микроударам твердых частиц в присутствии частиц диффузанта, что позволяет «активировать» диффузионное взаимодействие и существенно снизить температуру процесса для получения покрытий необходимой толщины. В этом состоит основное преимущество данного метода перед используемыми в настоящее время (насыщение в порошковых засыпках и расплавах).

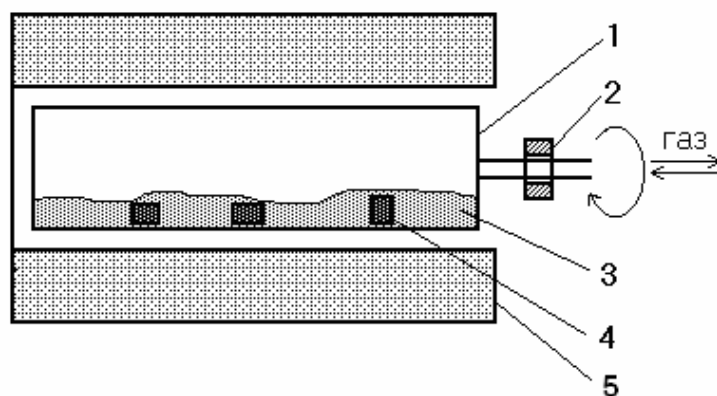


Рис.1. Схема установки для нанесения термодиффузионных покрытий:

1 – барабанный реактор; 2 – подшипник скольжения; 3 – насыщающая смесь; 4 – детали; 5 – печь

Данным методом наносились алюминидные покрытия на титан, цирконий, никель, железо, молибден, тантал, ниобий, сталь X18H10T, сплав ХН65МВУ. Изучено влияние на процесс следующих параметров: времени (1-8 ч), температуры (500-1000°C), скорости вращения реактора (0-15 об/мин), природы инертного наполнителя ( $Al_2O_3$ , SiC, WC), крупности инертного наполнителя (исследованы порошки  $Al_2O_3$  крупностью 150, 180, 500, 800, 2000 и 6000 мкм), наличие и природа химического активатора ( $NH_4Cl$ , LiCl, Li, смеси Li-LiCl, Ca-CaCl<sub>2</sub>, Ba-BaCl<sub>2</sub>, Zn) [2, 3]. Дополнительно изучалась жаростойкость полученных покрытий.

Для всех изучаемых материалов удалось получить качественные покрытия, равномерные по толщине. Проводились гравиметрические, металлографические, рентгенофазовые и микрорентгеноспектральные исследования.

В зависимости от материала и условий получения толщина покрытия варьируется от нескольких микрон до десятков микрон. Покрытия состоят из интерметаллидных фаз, формирующихся в соответствии с диаграммами состояния. Однако для всех изучаемых материалов не удается обнаружить всех имеющихся на диаграммах состояния [4] фаз. Это может быть связано с малой толщиной конкретных фаз, формирующихся в условиях эксперимента.

Показано, что с увеличением времени и температуры растет привес и толщина покрытия на образцах из всех изучаемых материалов. Установлен экстремальный характер зависимости привеса от размера частиц инертного наполнителя ( $Al_2O_3$ , размер частиц 150-6000 мкм). Максимум лежит при размерах частиц корунда в пределах 1000-1800 мкм (рис.2).

Установлено, что с ростом твердости частиц механического активатора (корунд, карбид вольфрама, карбид кремния) привесы на образцах уменьшаются.

Показано, что введение различных по типу химических активаторов (ионных, электронных, ионно-электронных) приводит к увеличению привесов в 2 и более раза. Добавление цинка в качестве активатора ведет к его переходу в покрытие, что обеспечивает дополнительную коррозионную защиту образцов.

На рисунке 3 показаны результаты микрорентгеноспектрального анализа образца из сплава Э110 с алюминидным покрытием общей толщиной более 50 мкм. У основы расположена фаза ZrAl. По мере удаления от основы фазовый состав сильно усложняется.

Исследована жаростойкость полученных покрытий в интервале 600-900°C. На поверхности покрытия образуются оксиды металлов, присутствующих в основе, и алюминия. Результаты исследований в графическом виде представлены на рис.4 и 5. Жаростойкость алитированного циркония при температурах до 700°C увеличена в 3-4 раза. Уменьшение скорости окисления циркониевых образцов наблюдается лишь на начальных этапах процесса. При отжиге длительностью более 12 ч скорость окисления алитированных образцов сравнивается со скоростью окисления неалитированных. Жаростойкость алитированного титана ВТ-1-0 при 875°C повышена в 100 раз по сравнению с непокрытым титаном.

Дополнительно проведено термодинамическое моделирование процесса самопроизвольного переноса алюминия на титан в порошковой смеси (WC + Al) в присутствии ионно-электронного активатора (Li-LiCl). Использована программа HSC Chemistry 6.12 компании Outotec.

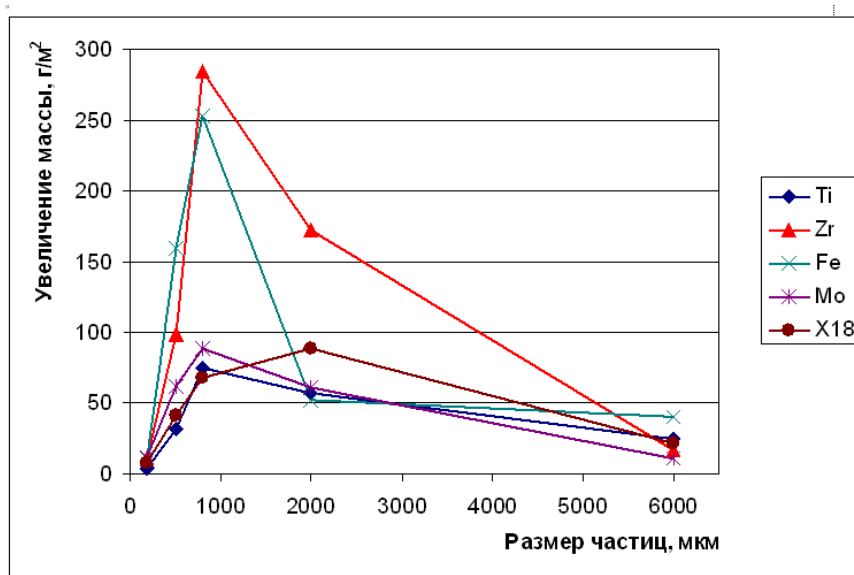


Рис.2. Зависимость увеличения массы образцов от размеров частиц инертного наполнителя  $Al_2O_3$ . Покрытия получены при  $70^\circ C$  за 5 ч

В базе данных используемой программы содержатся сведения о более чем 60 соединениях, образуемых компонентами изучаемой системы в диапазоне температур  $0-1200^\circ C$ . Все они распределяются по фазам и в таком виде учитываются в дальнейших расчетах в рамках модели идеально-ассоциированных растворов.

На рисунке 6 представлена зависимость равновесного состава системы от температуры. При анализе данной зависимости, а также подобных зависимостей для разных фаз системы сделаны следующие выводы:

1. В рассматриваемой системе возможно формирование интерметаллидов титана с алюминием, причем преимущественно образуются более богатый по алюминию сплав (на диаграмме состояния системы Ti-Al присутствуют еще фазы  $TiAl_2$  и  $Ti_3Al$ , сведения о которых отсутствуют в базе данных. Можно ожидать появления этих соединений как в промежуточной зоне диффузионного покрытия, так и в зоне подложки).

2. Хлорид лития в данной системе практически не участвует во взаимодействиях. При высокой температуре он переходит в газовую фазу.

3. В заданных условиях литий образует интерметаллид с алюминием, который может являться поставщиком алюминия к поверхности титана.

4. Термодинамически возможно образование карбида алюминия в карбидной фазе в количестве, близком к 1 мольному проценту.

5. Видно, что растворение титана практически не протекает (равновесное содержание низших хлоридов титана, образующихся по реакции вытеснения, не превышает  $10^{-17}$  мол. % при температуре ниже  $800^\circ C$ ).

6. Учет возможности образования карбидов Ti (как показано ниже) приводит к весьма глубокому протеканию обменной реакции титана с карбидами вольфрама при равновесии. Однако отсутствие переносчиков углерода (а также низкие температуры) не должны приводить к заметному протеканию процесса образования карбида титана в наших условиях.

7. Следует специально подчеркнуть, что введение хлорида лития не приводит к появлению хлоридов алюминия, способных ускорить его доставку к титановой подложке.

8. Равновесное количество карбида лития (менее  $10^{-4}$  мол. %) также не может обеспечить появление углеродсодержащих примесей в подложке.

9. Состав газовой фазы при температурах до  $800^\circ C$  представлен инертным газом, содержащим галогениды лития пары лития в количестве, не превышающем 0/1 об. %.

10. Соединения алюминия в газовой фазе практически отсутствуют (менее  $10^{-5}$  об. %), что также указывает на невозможность переноса алюминия через газовую фазу.

Изучено влияние ионно-электронных активаторов (Li-LiCl, Ca-CaCl<sub>2</sub>, Ba-BaCl<sub>2</sub>) на кинетику процесса самопроизвольного переноса алюминия на Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, армко-железо, Ст.20 и сталь X18H10T в порошковых смесях при механической активации поверхности.

В таблице представлены усредненные значения привесов, получаемые при различных условиях на изучаемых подложках.

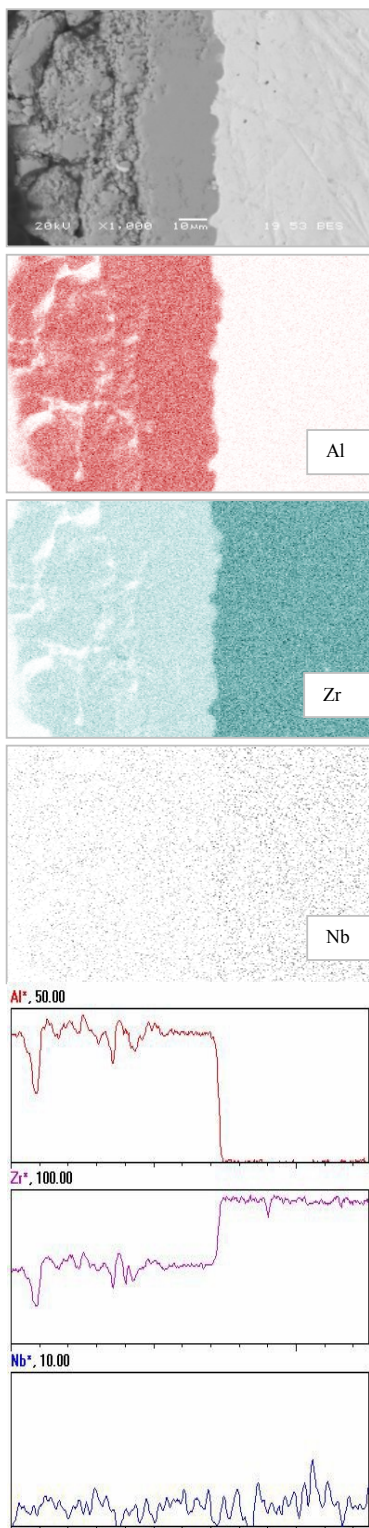


Рис.3. Микрорентгеноспектральный анализ циркония Э110 с алюминидным покрытием

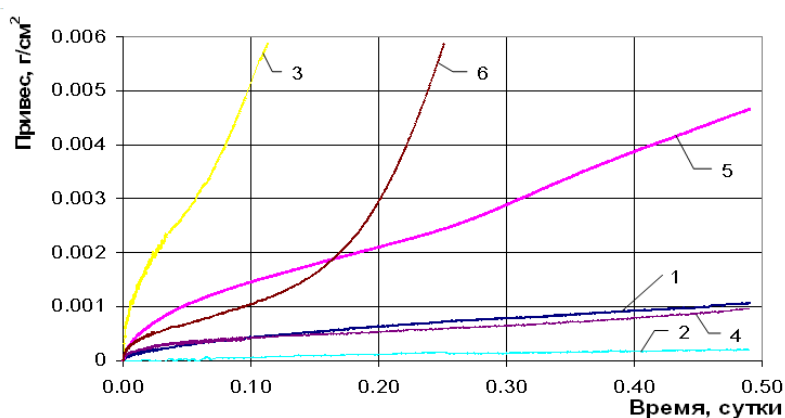


Рис.4. Жаростойкость образцов из циркониевого сплава Э110: 1 – образец без покрытия при 590°C; 2 – образец без покрытия при 690°C; 3 – образец без покрытия при 780°C; 4 – образец с алюминидным покрытием при 590°C; 5 – образец с алюминидным покрытием при 690°C; 6 – образец с алюминидным покрытием при 780°C

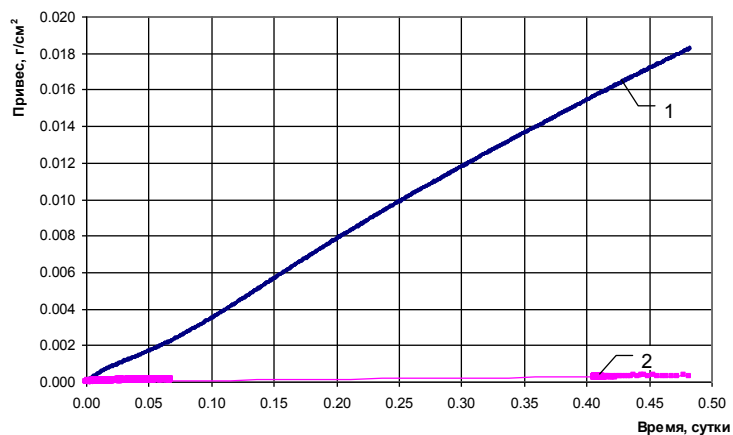


Рис.5. Жаростойкость титана марки VT-1-0 без покрытия (1) и с алюминидным покрытием (2) при 875°C

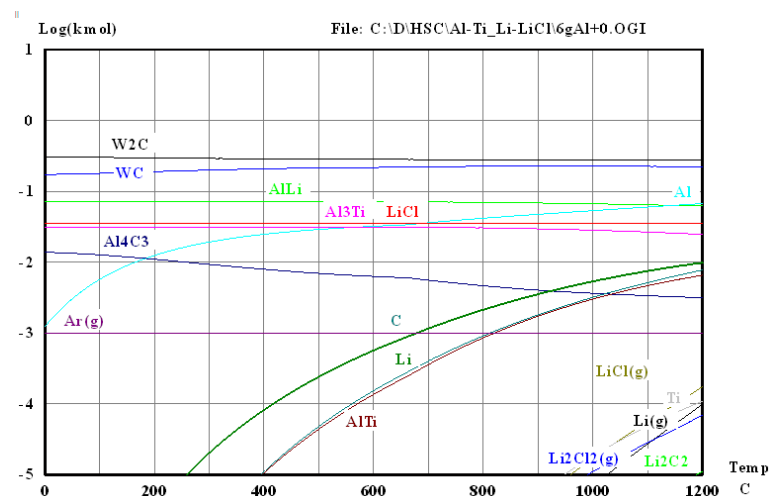


Рис.6. Зависимость равновесного состава системы от температуры

Зависимость привесов на образцах в зависимости от химического активатора

Температура, °С	Время, ч	Привес, г/см <sup>2</sup>							
		Ti	Zr	Nb	Ta	Mo	Армко-Fe	Ст.20	X18H10T
Активатор Li-LiCl									
700	5	36.9	69.5	3.2	-	18.0	32.6	-	74.1
800	5	74.8	66.7	5.8	-	30.7	56.8	-	86.7
Активатор Ca-CaCl <sub>2</sub>									
700	3	7.6	5.4	1.5	0.1	-	-	1.2	2.3
	5	9.8	6.7	-	-	-	-	1.5	2.5
800	3	5.7	7.1	2.0	2.6	-	-	6.3	6.0
	5	7.6	9.1	2.4	2.7	-	-	20.9	11.9
900	1	22.0	15.5	4.9	2.5	-	-	13.9	17.5
Активатор Ba-BaCl <sub>2</sub>									
1000	1	16.0	27.7	7.4	-	-	-	31.4	22.6
	5	21.0	38.8	4.0	-	-	-	46.5	33.2

### Заключение

Методом термодиффузионного насыщения с механохимической активацией поверхности получены защитные алюминидные, а также алюмо-цинковые покрытия на тугоплавких металлах и сплавах. Изучены основные закономерности формирования покрытий и основные характеристики получаемых покрытий. Полученные покрытия обладают хорошими защитными свойствами и повышают жаростойкость титана в 50-100 раз, циркония – в 3-5 раз.

Проведено термодинамическое моделирование процесса переноса алюминия на титан, позволяющее сделать некоторые выводы (см. выше) о механизме формирования покрытия в порошковой смеси с механохимической активацией поверхности.

### Литература

1. Пат. 2221898 Рос. Федерация, С 20 С23/40. Способ термодиффузионной обработки металлов и сплавов / Чебыкин В.В., Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И.; заявл. 19.11.2001; опубл. 29.01.2004.
2. Каримов К.Р., Чернов Я.Б., Чебыкин В.В. Способ получения термодиффузионных алюминидных покрытий на титане и его сплавах // XIV Российская конференция по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. 2007. Т. 2. С. 184.
3. Karimov K.R., Chernov Ya.B., Chebykin V.V. Application of diffusion aluminide coatings on titanium and its alloys during mechanochemical activation of surface // Joint Symposium on Molten Salts. 2008. P. 504.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под. общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

### Сведения об авторах

**Каримов Кирилл Рауильевич,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, [Karimov.Kirill@gmail.com](mailto:Karimov.Kirill@gmail.com)

**Чернов Яков Борисович,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, [Yakov.Chernov@bk.ru](mailto:Yakov.Chernov@bk.ru)

**Филатов Евгений Сергеевич,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, [ESFilatov@ihite.uran.ru](mailto:ESFilatov@ihite.uran.ru)

**Чебыкин Виталий Васильевич,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, [V.Chebykin@rambler.ru](mailto:V.Chebykin@rambler.ru)

**Karimov Kirill Raulevich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

[Karimov.Kirill@gmail.com](mailto:Karimov.Kirill@gmail.com)

**Chernov Yakov Borisovich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

[Yakov.Chernov@bk.ru](mailto:Yakov.Chernov@bk.ru)

**Filatov Evgeniy Sergeevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg,

Russia, [ESFilatov@ihite.uran.ru](mailto:ESFilatov@ihite.uran.ru)

**Chebykin Vitaliy Vasilievich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg,

Russia, [V.Chebykin@rambler.ru](mailto:V.Chebykin@rambler.ru)

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ НИКЕЛЯ ДИСПРОЗИЕМ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

*Д.А. Кондратьев*

*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

### Аннотация

В работе опытным путем определены режимы синтеза порошкового интерметаллического соединения (ИМС) DyNi<sub>2</sub> методом бестокового диффузионного насыщения никелевого порошка диспрозием в расплавленной хлоридной смеси, при реализации которых образуется ИМС заданного состава, без примесей в виде непрореагировавшего никеля, а также фазы ИМС, отличной от целевой. Установлено, что чистый целевой продукт получается при содержании диспрозия в реакционной смеси 36-40 мас. %. Показано, что при синтезе DyNi<sub>2</sub> требуется небольшой избыток диспрозия (3-6 %) относительно количества, рассчитанного по стехиометрии.

### Ключевые слова:

*бестоковый перенос, диспрозий, никель, порошковый сплав, интерметаллическое соединение.*

## OBTAINING OF POWDER INTERMETALLIC COMPOUNDS DURING SATURATION OF NIKEL WITH DYSPROSIUM BY DIFFUSION WITHOUT ELECTRIC CURRENT IN THE CHLORIDES OF MELT

*D.A. Kondratyev*

*Vyatka State University, Kirov, Russia*

### Abstract

Regimes of powdered intermetallic compound DyNi<sub>2</sub> synthesis was empirically determined by the method of saturation of nickel with dysprosium by diffusion without electric current in the molten mixture of chlorides. The regimes realization results in formation of intermetallic compound of the given composition, without additives in the form of non-reacted nickel as well in formation of the intermetallic phase which differs from the target. It is found that pure title product is obtained when the content of dysprosium in the reaction mixture 36-40 wt. %. It was shown that DyNi<sub>2</sub> synthesis requires excess of dysprosium no more then 3-6% relative to the amount calculated by stoichiometry.

### Keywords:

*transfer without electric current, dysprosium, nickel, alloy powder, intermetallic compound.*

Порошковые интерметаллические соединения (ИМС), в состав которых входят редкоземельные металлы, широко используются в качестве катализаторов [1], например, для улучшения сгорания топлива и очистки выхлопных газов автомобилей от оксидов азота(II) и углерода(II). Высокоэффективными катализаторами для этих целей являются сплавы редкоземельных металлов (РЗМ) с никелем [1], причем наибольшая эффективность достигается при использовании соединения состава LnNi<sub>2</sub> и LnNi<sub>5</sub> (где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Dy) [2]. В настоящее время в литературе мало сведений о синтезе порошков ИМС РЗМ с никелем, получаемых путем диффузионного насыщения в солевых расплавах [3]. С целью решения этой практической задачи в ходе реализации представленной работы были выполнены исследования по определению режимов синтеза порошковых сплавов ИМС состава Dy-Ni, изучено влияние соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси на состав получаемого в ходе синтеза продукта.

В проведенных исследованиях использовался порошок никеля марки ПНЭ-1, а диспрозий с целью снижения вероятности попадания в систему его оксида вводили в реакционную среду в виде пластины. Эксперимент проводили в герметичной ячейке из нержавеющей стали, в среде аргона. В тигель помещали заданное количество порошка никеля и навеску солевой смеси LiCl-KCl-5 мас. % DyCl<sub>3</sub>. Нагрев осуществляли в печи СШОЛ в автоматическом режиме. При температуре 850 К в токе аргона на молибденовой подвеске в расплав вводили образец из диспрозия. Время выдержки образца в расплаве, необходимое для перехода в реакционную среду требуемого для образования соединения DyNi<sub>2</sub> количества диспрозия, определяли на основании данных о коррозии РЗМ в расплаве LiCl-KCl [4].

Задачей работы было, при постепенном увеличении доли РЗМ в реакционной системе, установить соотношение компонентов металлической фазы (Dy+Ni), при котором в условиях эксперимента будет образовываться ИМС заданного состава без примесей в виде непрореагировавшего никеля, а также фазы ИМС, отличной от целевой. За точку отсчета, т.е. минимальную вводимую в реакционную систему порцию лантаноида, принимали его количество, рассчитанное исходя из стехиометрии соединения, которое требовалось получить. Затем в каждом последующем опыте увеличивали содержание РЗМ в системе на 1%. Полученный ряд образцов порошков ИМС в дальнейшем был подвергнут комплексному анализу.

Как показал анализ, в синтезированном продукте возможно наличие более богатых по содержанию Dy фаз по сравнению с DyNi<sub>2</sub>. Возможность получения порошка, состоящего из ИМС разного фазового состава, зависит, в основном, от соотношения компонентов металлической фазы [3]. При синтезе порошкового ИМС DyNi<sub>2</sub>, чистый целевой продукт получается при содержании диспрозия в реакционной смеси 36-40 мас. %, при значении выше указанного в продукте присутствует фаза DyNi, а при меньшем – не прореагировавший никель (табл.).

## Результаты опытов по синтезу порошковых сплавов

РЗМ	Состав реакционной смеси, мас. %			Содержание Ln в продукте по данным рентгенофлуоресцентного анализа (* – химического анализа), мас. %	Фазовый состав продукта по данным рентгенофазового анализа
	солевая фаза	металлическая фаза			
		Ni	Ln		
Dy	44	23	33	47.5	DyNi <sub>2</sub> + Ni
	42	23	35	48.0	DyNi <sub>2</sub> + Ni
	41	23	36	57.4	DyNi <sub>2</sub>
	40	23	37	57.9	DyNi <sub>2</sub>
	38	23	39	58.3	DyNi <sub>2</sub>
	37	23	40	58.6	DyNi <sub>2</sub>
	36	23	41	59.0	DyNi <sub>2</sub> + DyNi
Y <sup>[3]</sup>	50	23	27	43.2*	YNi <sub>2</sub>
	49	23	28	44.3*	YNi <sub>2</sub> + YNi

Результаты опытов показывают, что при синтезе DyNi<sub>2</sub> требуется небольшой избыток диспрозия (3-6%) относительно рассчитанного по стехиометрии количества, что хорошо согласуется с результатами работы [3], посвященной изучению условий синтеза порошка YNi<sub>2</sub>.

### Литература

1. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 44-48.
2. Каталитические и сорбционные свойства интерметаллических соединений LaNi<sub>5</sub> / И.П. Коненко, Н.М. Парфенова, Е.И. Клабуковский [и др.] // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1981. № 5. С. 981-985.
3. Ковалевский А.В., Варакин В.Н., Сорока В.В. Состав для диффузионного насыщения из расплава // Решение ВНИИГПЭ от 29.06.1987 о выдаче авт. свид. по заявке № 4155274/31 от 04.12.1986.
4. Ковалевский А.В., Сорока В.В. Коррозия РЗМ при их бестоковом переносе на никель в перемешиваемом солевом расплаве // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: тез. докл. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 228-229.

### Сведения об авторе

**Кондратьев Денис Андреевич,**

к.х.н., Вятский государственный университет, г. Киров, Россия, denis512a@mail.ru

**Kondratyev Denis Andreevich,**

PhD (Chemistry), Vyatka State University, Kirov, Russia, denis512a@mail.ru

УДК 544.653.3-143.38

## КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

**В.Е. Кротов**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### Аннотация

Исследованы катодные процессы при электрокристаллизации химических соединений в расплавленных солях. Предложен новый механизм для описания особенностей формирования катодного осадка многокомпонентных химических соединений. Первые кристаллы бинарного химического соединения образуются в результате восстановления с деполяризацией ионов электроотрицательного компонента на поверхности первоначально образованного электроположительного компонента. Первые кристаллы трехкомпонентного химического соединения образуются в результате восстановления с деполяризацией ионов электроотрицательного компонента на поверхности первоначально образованного бинарного катодного осадка двух электроположительных компонентов. После этого и до окончания электролиза электродный процесс протекает на постоянно обновляемой поверхности химических соединений. При этом ионы всех компонентов химических соединений восстанавливаются одновременно и с деполяризацией.

### Ключевые слова:

*катодные процессы, химическое соединение, механизм образования, деполяризация, расплавленный солевой электролит.*

# CATHODE PROCESSES UNDER CHEMICAL COMPOUNDS ELECTROCRYSTALLIZATION IN MOLTEN SALTS

V.E. Krotov

*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Urals Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

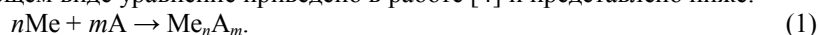
Cathode processes of chemical compounds electrocrystallization in molten salts were investigated and a new mechanism to describe the features of the cathode deposits formation for chemical compounds was suggested. The first crystals of the binary chemical compound are formed as a result of reduction with depolarization of the electronegative component ions at the surface of the originally formed electropositive component. The first crystals of the ternary chemical compound are formed as a result of reduction with depolarization of the electronegative component ions at the surface of the originally formed binary cathode deposit of two electropositive components. After that and until the termination of the electrolysis the electrode process takes place on the constantly renewed surface of the chemical compounds. With that the ions of all the components of the chemical compounds reduce simultaneously and with depolarization.

## Keywords:

*cathode process, chemical compound, formation mechanism, depolarization, molten salt.*

## Введение

В литературе имеется много публикаций об электролитическом получении катодных осадков химических соединений (ХС) в среде солевых расплавов. В некоторых из них приводится механизм их образования [1-10]. Во всех работах он рассмотрен только для электрокристаллизации бинарных ХС. Авторы считают, что в процессе электролиза компоненты ХС выделяются на катоде первоначально в атомарном состоянии. При этом атомы, которые непрерывно появляются на катоде, взаимодействуют между собой с образованием ХС. Уравнения этой стадии приведены для случая электрокристаллизации боридов титана [3, 5], иттрия [8, 10] и диспрозия [9]. В общем виде уравнение приведено в работе [4] и представлено ниже:



В настоящем сообщении предлагается иной термодинамически обоснованный механизм образования катодных осадков ХС в среде солевых расплавов. Он представлен для наиболее часто встречающегося случая, когда потенциалы выделения их индивидуальных компонентов различаются между собой. При этом число компонентов не ограничивается.

## Механизм образования катодных осадков ХС

Механизм образования осадков ХС в катодном процессе при одновременном восстановлении их ионов в среде солевых расплавов рассматривается на примере получения двух- и трехкомпонентных соединений. Процесс образования катодных осадков с числом компонентов более трех можно объяснить по аналогии с процессом электрокристаллизации трехкомпонентных катодных осадков ХС. В работе уделяется внимание только электрохимической стадии процесса, в результате которой на катоде появляются твердые фазы, представляющие собой как компоненты, так и ХС в целом.

Обозначим компоненты химического соединения X, Y, Z. Будем считать, что самым благородным из них является компонент X, а наименее благородным – компонент Z. Другими словами, в направлении от X к Z возрастает их электроотрицательность в ряду потенциалов.

## Гальваностатический режим электролиза

### Бинарные катодные осадки

В гальваностатических условиях при включении постоянного тока его величина (соответственно, плотность тока) достигают заданного значения не мгновенно, а в течение некоторого, пусть и небольшого, промежутка времени. После этого его величина остается неизменной в течение всего процесса электролиза. В этот момент при возрастании тока от нулевого значения первыми восстанавливаются на катоде ионы электроположительного компонента  $X^{n+}$ . Он выделяется на индифферентном катоде в атомарном виде согласно уравнению:



Электроположительный компонент ХС осаждается на катоде в виде индивидуального вещества до тех пор, пока величина тока не достигнет значения, которое соответствует предельному диффузионному току для его ионов. Здесь на поверхности электроположительного компонента X происходит восстановление ионов электроотрицательного компонента  $Y^{m+}$ . При этом он выделяется на электроде виде ХС с его электроположительным компонентом согласно уравнению:



Образование химического соединения  $X_aY_b$  более выгодно по сравнению с выделением индивидуальной фазы электроотрицательного компонента, так как оно сопровождается уменьшением энергии системы. Восстановление ионов  $Y^{m+}$  протекает с деполаризацией при более положительном потенциале по отношению



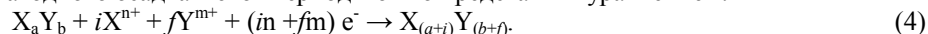
к потенциалу выделения индивидуальной фазы Y в результате уменьшения его активной концентрации в катодном осадке. Значение этого потенциала для разбавленных растворов ионов  $Y^{m+}$ , когда их концентрация в расплаве не превышает нескольких мольных процентов и коэффициент активности ионов является постоянной величиной [11], можно определить по уравнению:

$$E_{Y^{m+}/Y} = E_{Y^{m+}/Y}^* + \frac{RT}{mF} \ln \frac{c_{Y^{m+}}}{a_{Y \text{ (in XY)}}}, \quad (3)$$

где  $E_{Y^{m+}/Y}^* = E_{Y^{m+}/Y}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \gamma_{Y^{3+}}$  – условный стандартный окислительно-восстановительный потенциал [11];

$c$  и  $a$  – концентрации мольнодолевая и активная соответственно;  $\gamma$  – коэффициент активности.

Далее и до окончания электролиза восстановление ионов  $X^{n+}$  и  $Y^{m+}$  происходит всегда только на поверхности ХС. Образование катодного осадка в этот период можно представить уравнением:

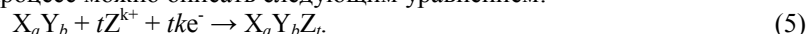


При этом электроположительный компонент выделяется на катоде не в виде индивидуального вещества X, как ранее, а входит в состав ХС, что энергетически более выгодно. Ионы  $X^{n+}$  и  $Y^{m+}$  восстанавливаются одновременно и с деполяризацией на поверхности ХС, которая непрерывно обновляется.

Таким образом, катодный осадок в процессе электролиза образуется без предварительного выделения всех его компонентов в атомарном виде, как это принято в литературе. А уравнение (4) можно рассматривать в качестве основного уравнения, которое иллюстрирует механизм образования катодного осадка ХС при его электролитическом получении в среде солевых расплавов.

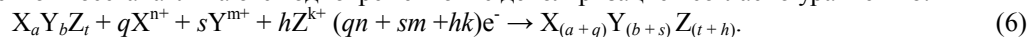
#### Трехкомпонентные катодные осадки

Трехкомпонентные катодные осадки ХС образуются в условиях, когда величина плотности тока электролиза будет выше значения предельных диффузионных токов ионов двух более электроположительных его компонентов. Очевидно, что первые кристаллы трехкомпонентного химического соединения появляются на поверхности образовавшегося ранее бинарного химического соединения, которое состоит из двух его электроположительных элементов. Этот процесс можно описать следующим уравнением:



При этом ионы наиболее электроотрицательного компонента восстанавливаются с деполяризацией, что энергетически более выгодно по сравнению с восстановлением его в виде индивидуальной фазы.

Далее и до окончания электролиза катодный процесс протекает на поверхности трехкомпонентного ХС. Ионы всех его компонентов восстанавливаются одновременно и с деполяризацией согласно уравнению:



Уравнение (6) можно считать основным уравнением, которое иллюстрирует механизм образования трехкомпонентного катодного осадка ХС в процессе электролиза в среде солевых расплавов.

Механизм образования ХС с числом компонентов более трех при электролизе солевых расплавов можно объяснить по аналогии с процессом получения трехкомпонентных катодных осадков.

#### Потенциостатический режим электролиза

Механизм образования катодных осадков ХС в случае потенциостатического электролиза идентичен механизму их электрокристаллизации в гальваностатических условиях. Появление первых кристаллов ХС происходит уже в начальный период электролиза. Далее и до его окончания электрокристаллизация ХС происходит в соответствии с уравнениями (4) и (6).

#### Литература

1. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов / В.И. Шаповал, В.В. Малышев, И.А. Новоселова, Х.Б. Кушхов // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 2. С. 133-151.
2. Теоретические основы технологии высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах / И.А. Новоселова, В.В. Малышев, В.И. Шаповал, Х.Б. Кушхов, С.В. Девяткин // Теоретические основы химической технологии. 1997. Т. 31, № 3. С. 286-295.
3. Makyta M., Matiasovsky K., Taranenko V.I. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of  $TiB_2$  in molten salts. I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte // Electrochim. Acta. 1989. Vol. 34, № 6. P. 861-866.
4. Высокотемпературный электрохимический синтез диборида гафния в солевых расплавах / С.А. Кузнецов, С.В. Девяткин, А.Л. Глаголевская, В.И. Тараненко, П.Т. Стангрит, В.И. Шаповал // Расплавы. 1992. № 2. С. 67-70.
5. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of  $TiB_2$  in molten salts. II. Chloride-fluoride electrolytes / V.I.Taranenko, I.V. Zarutski, V.I. Shapoval, M. Makyta, K. Matiasovsky // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37, № 2. P. 263-268.
6. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals // J. of Applied Electrochemistry. 2002. Vol. 32, № 5. P. 573-579.

7. Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л. Исследование совместного электровосстановления ионов иттрия и бора на серебряном и стеклоглеродном электродах в расплавах KCl-NaCl, KCl-NaCl-CsCl // Расплавы. 2007. № 4. С. 48-54.
8. Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез иттрия и двойных боридов иттрия с металлами триады железа // Перспект. материалы. 2010. Июнь, специальный выпуск 9. С. 300-303.
9. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl-KCl melt at 973 K / Kh. B. Kushkhov, A.S. Uzdenova, A.M.F. Qahtan, M.R. Tlenkopachev, L.A. Uzdenova // SOP Transactions on Physical Chemistry. 2014. Vol. 1, № 1. P. 18-22.
10. Electrosynthesis of gadolinium borides in CsCl-KCl-NaCl melt at 823K / Kh.B. Kushkhov, A.S. Uzdenova, M.M.A. Saleh, L.A. Uzdenova // SOP transactions on physical chemistry. 2014. Vol. 1, № 1. P. 23-28.
11. Смирнов М.В. Электродные процессы в расплавленных хлоридах. 7.

#### *Сведения об авторе*

**Кротов Владимир Евгеньевич,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, vekro@ihite.uran.ru

**Krotov Vladimir Evgenjevith,**

PhD (Chemistry), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, vekro@ihite.uran.ru

УДК 544.65; 546.261

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА**

**Х.Б. Кушхов, Ф.Ю. Кучмезова, М.Н. Адамкова**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

#### **Аннотация**

Исследованы физико-химические и физико-механические свойства покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена. Определены толщина, пористость и коррозионная стойкость покрытий.

#### **Ключевые слова:**

*двойные карбиды вольфрама и молибдена, оксидные расплавы, электроосаждение.*

## **PHYSIC-MECHANICAL AND PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF GALVANIC COATINGS OF DOUBLE CARBIDES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM**

**Kh.B. Kushkhov, F.Yu. Kuchmezova, M.N. Adamokova**

*Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

#### **Abstract**

We investigated the physic-mechanical and physic-chemical properties of the coatings of double tungsten and molybdenum carbides. Thickness, porosity and corrosion resistant of the coatings were measured.

#### **Keyword:**

*double tungsten and molybdenum carbides, oxidation melts, electrodeposition.*

Непосредственное применение тугоплавких металлов и их карбидов для изготовления различных деталей машин и механизмов часто ограничивается технологическими трудностями, значительной хрупкостью и высокой стоимостью этих материалов. Поэтому гораздо целесообразнее использовать их полезные свойства и применять их в форме покрытий на прочных и пластичных основах. Создание таких покрытий более эффективно, позволяет упростить технологию, заменить дорогостоящие и редкие металлы без существенного изменения работоспособности деталей, конструкций и агрегатов, увеличить срок службы и повысить надежность работы разнообразных деталей машин и механизмов, значительно увеличить жаропрочность и коррозионную стойкость изделий и агрегатов. Нами впервые получены покрытия двойных карбидов вольфрама и молибдена из оксидных расплавов. Исходя из возможности совместного электроосаждения молибдена, вольфрама и углерода, нами для электроосаждения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама был выбран вольфраматно-молибдатно-карбонатный расплав.

Идентификацию и характеризацию полученных образцов покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена проводили с помощью комплекса современных методов исследований: металлографическое исследование (установка для приготовления металлографических шлифов ШЛИФ 2 М/У); сканирующая

электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3 LMH (Чехия) с EDX микрозондом для химического анализа (Великобритания)).

Нами исследованы толщины полученных покрытий в зависимости от продолжительности электролиза. Исследованы образцы, полученные из расплавов состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0);  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (2.5);  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.5) и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.0) при плотности катодного тока  $0.2 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 2, 3 и 4 ч.

На рисунке 1 приведены микроскопические исследования шлифов образцов, полученных из расплавов состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0) при продолжительности электролиза 2 (рис.1а), 3 (рис.1б) и 4 ч (рис.1в).

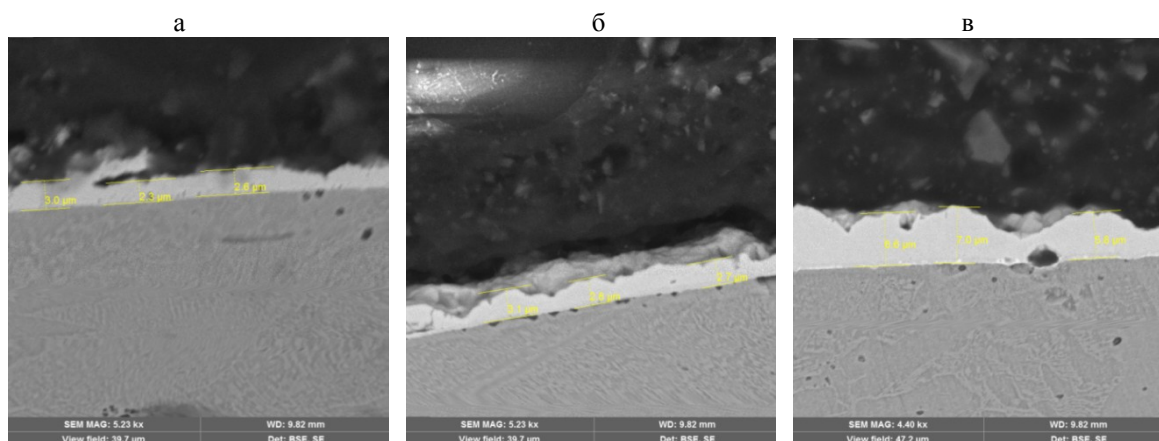


Рис.1. Снимки микрошлифов покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  на стальной подложке, полученных из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0): а – 2 ч; б – 3 ч; в – 4 ч

Как видно из рис.1, толщина покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  изменяется в пределах  $2.3\div 3.0$  мкм при продолжительности электролиза 2 ч, при продолжительности электролиза 3 ч изменяется в пределах  $2.6\div 3.1$  мкм и при продолжительности электролиза 4 ч изменяется в пределах  $5.8\div 7.0$  мкм.

На рисунке 2 приведены микроскопические исследования шлифов образцов, полученных из расплавов состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (2.5) при продолжительности электролиза 2 (рис.2а), 3 (рис.2б) и 4 ч (рис.2в).

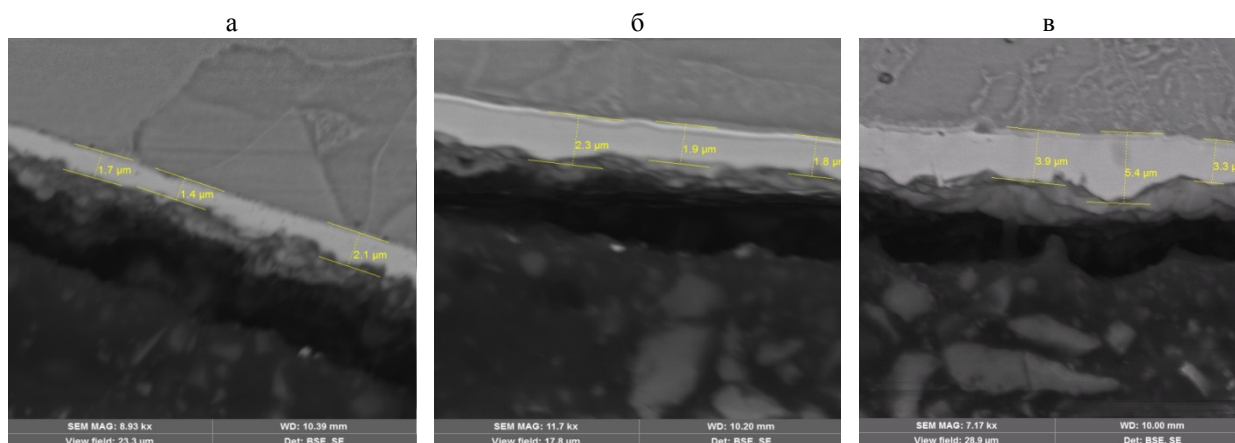


Рис.2. Снимки микрошлифов покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  на стальной подложке, полученных из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (2.5): а – 2 ч; б – 3 ч; в – 4 ч

Как видно из рис.2, толщина покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  изменяется в пределах  $1.4\div 2.1$  мкм при продолжительности электролиза 2 ч, при продолжительности электролиза 3 ч изменяется в пределах  $1.8\div 2.3$  мкм и при продолжительности электролиза 4 ч изменяется в пределах  $3.3\div 5.4$  мкм.

На рисунке 3 приведены микрошлифы образцов, полученных из расплавов состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.5) при продолжительности электролиза 2 (рис.3а), 3 (рис.3б) и 4 ч (рис.3в).

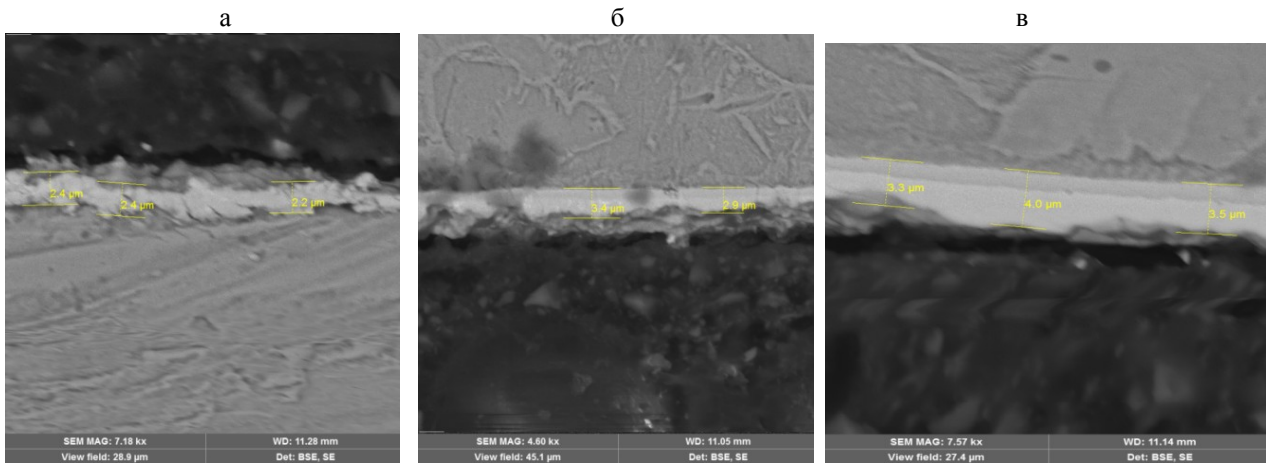


Рис.3. Снимки микрошлифов покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  на стальной подложке, полученных из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85,0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7,5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5,0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1,5):  
 а – 2 ч; б – 3 ч; в – 4 ч

Как видно из рис.3, толщина покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  изменяется в пределах 2.2÷2.4 мкм при продолжительности электролиза 2 ч, при продолжительности электролиза 3 ч изменяется в пределах 2.9÷3.4 мкм и при продолжительности электролиза 4 ч изменяется в пределах 3.3÷4.0 мкм.

На рисунке 4 приведены микрошлифы образцов, полученных из расплавов состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0) при продолжительности электролиза 2 (рис.4а), 3 (рис.4б) и 4 ч (рис.4в).

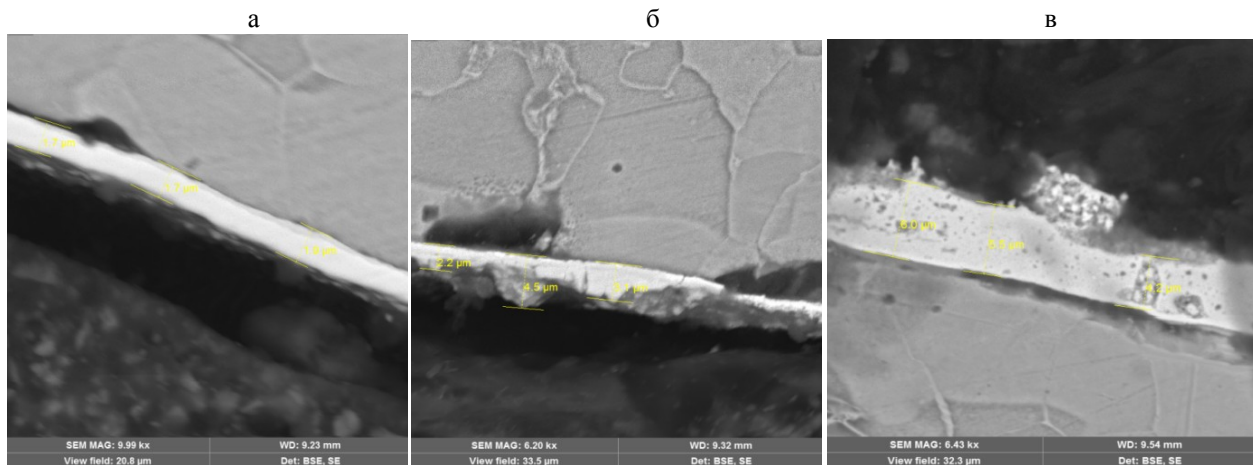


Рис.4. Снимки микрошлифов покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  на стальной подложке, полученных из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85,0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7,5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5,0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1,0):  
 а – 2 ч; б – 3 ч; в – 4 ч

Как видно из рис.4, толщина покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}\cdot\text{W}_2\text{C}$  изменяется в пределах 1.7÷1.9 мкм при продолжительности электролиза 2 ч, при продолжительности электролиза 3 ч изменяется в пределах 2.2÷4.5 мкм и при продолжительности электролиза 4 ч изменяется в пределах 4.2÷6.0 мкм.

В таблице приведена зависимость толщины покрытия от продолжительности электролиза.

Пористость покрытий определяли по ГОСТу 9.302-88 [1]. При проведении контроля пористости применяли раствор: калий железосинеродистый – 3 г/дм<sup>3</sup>, натрий хлористый – 10 г/дм<sup>3</sup>.

Среднее число пор ( $N_{\text{ср}}$ ) вычисляли по формуле:

$$N_{\text{ср}} = \frac{N_{\text{общ}}}{S},$$

где  $N_{\text{общ}}$  – общее число пор на контролируемой поверхности;  $S$  – площадь контролируемой поверхности, см<sup>2</sup>.

Применяли метод наложения фильтровальной бумаги. На железную пластинку накладывали фильтровальную бумагу, смоченную раствором: калий железосинеродистый – 3 г/дм<sup>3</sup>, натрий хлористый – 10 г/дм<sup>3</sup> таким образом, чтобы между поверхностью детали и бумагой не было пузырьков воздуха. После выдержки в течение 15 мин бумагу с отпечатками пор в виде точек или пятен снимали, промывали струей дистиллированной воды и высушивали на чистом стекле.

Зависимость толщины покрытий от продолжительности электролиза

№	Состав расплава (мол. %)	Продолжительность электролиза, ч	Толщина покрытия, мкм
1	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (85.0) – Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (5.0) – Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (5.0) – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5.0)	2	2.3-3.0
		3	2.6-3.1
		4	5.8-7.0
2	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (85.0) – Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (7.5) – Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (5.0) – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.5)	2	1.4÷2.1
		3	1.8÷2.3
		4	3.3÷5.4
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (86.0) – Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (7.5) – Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (5.0) – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5)	2	2.2÷2.4
		3	2.9÷3.4
		4	3.3÷4.0
4	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (86.5) – Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (7.5) – Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (5.0) – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.0)	2	1.7÷1.9
		3	2.2÷4.5
		4	4.2÷6.0

Для образца, полученного из расплава состава (мол. %): Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (86.0) – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (7.5) – Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (5.0) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.5) при продолжительности электролиза 2 ч и плотности катодного тока 0.2 А/см<sup>2</sup> общее число пор составило 9, площадь проверяемой поверхности 1.3 см<sup>2</sup>. По формуле вычислили среднее число пор: ( $N_{cp} = 9/1.3 = 6.9$ ).

Для образца, полученного из расплава состава (мол. %): Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (86.0) – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (7.5) – Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (5.0) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5) при продолжительности электролиза 3 ч и плотности катодного тока 0.2 А/см<sup>2</sup> общее число пор составило 4, площадь проверяемой поверхности 1.3 см<sup>2</sup>. По формуле вычислили среднее число пор: ( $N_{cp} = 4/1.3 = 3.1$ ).

Для образца, полученного из расплава состава (мол. %): Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (86.0) – Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (7.5) – Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (5.0) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5) при продолжительности электролиза 4 ч и плотности катодного тока 0.2 А/см<sup>2</sup> общее число пор составило 4, площадь проверяемой поверхности 1.4 см<sup>2</sup>. По формуле вычислили среднее число пор: ( $N_{cp} = 4/1.4 = 2.8$ ).

Коррозионную стойкость изделий из стали-3, покрытых двойными карбидами вольфрама и молибдена, проверяли в 3%-м растворе NaCl в течение 96 ч, в концентрированных соляной (38 мас. %), серной (95.1 мас. %) и фосфорной (85.9 мас. %) кислотах, кислотах комнатной температуры в течение 20 ч и нагретых до 80<sup>0</sup>С, разбавленных до 9.5 мас. долей растворов этих же кислот в течение 8.5 ч. Скорость коррозии определяли по убыли массы образца с точностью 0.1 мг. Коррозионная стойкость изделий возрастает в 10-2000 раз по сравнению с коррозионной стойкостью самой подложки, а в отдельных средах покрытые образцы практически не корродируют.

#### Литература

- ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. Введ. 1990-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988. С. 3083. Поправка от 26.06.2007.

#### Сведения об авторах

##### Кушхов Хасби Билялович,

д.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, hasbikushchov@yahoo.com

##### Кучмезова Фатимат Юсуповна,

Кабардино-Балкарский государственный университет, г.Нальчик, Россия, fatima.kuchmezova.86@mail.ru

##### Адамокова Марина Нургалиевна,

к.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, adamokovam1@yahoo.com

##### Kushkhov Khasbi Bilyalovich,

Dr.Sc. (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, hasbikushchov@yahoo.com

##### Kuchmezova Fatimat Yusupovna,

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, fatima.kuchmezova.86@mail.ru

##### Adamokova Marina Nurgalieвна,

PhD (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, adamokovam1@yahoo.com

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГОЛЬМИЯ И МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

*Х.Б. Кушхов, Р.А. Карданова*

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

### **Аннотация**

В данной работе приводятся результаты высокотемпературного электрохимического синтеза порошков интерметаллидов гольмия и металлов группы железа. Показана принципиальная возможность синтеза интерметаллидов гольмия и никеля (кобальта, железа) электрохимическим способом из хлоридных расплавов.

### **Ключевые слова:**

*электрохимический синтез, интерметаллические соединения, гольмий, никель, кобальт, железо.*

## SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF HOLMIUM AND METALS OF A TRIAD OF IRON FROM CHLORIDE MELTS

*Kh.B. Kushkhov, R.A.Kardanova*

*Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

### **Abstract**

The work presents the results of high-temperature electrochemical synthesis of intermetallic powders of holmium and metals of iron group. Basic possibility of synthesis of intermetallic powders of holmium and nickel (cobalt, iron) from chloride melts is shown in the electrochemical way.

### **Keywords:**

*electrochemical synthesis, intermetallic compounds, holmium, nickel, cobalt, iron.*

Сплавы редкоземельных металлов находят широкое практическое применение. Это возможно благодаря значительному превосходству в диапазоне изменения свойств сплавов по сравнению с чистыми металлами. При этом для получения различных материалов редкоземельные металлы могут выступать как в качестве легирующих, так и в качестве основных компонентов. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор новых электрофизических свойств [1]. Все это в полной мере относится к сплавам и интерметаллическим соединениям на основе гольмия.

Наиболее динамично развивающейся сферой потребления соединений РЗМ является производство постоянных магнитов. Коммерческое производство постоянных магнитов на их основе началось в 1970 г. и вызвало революционные преобразования во многих отраслях промышленности вследствие внедрения в технологические процессы мощных и высокостабильных магнитов с высокими характеристиками.

В последние годы большое внимание уделяется изучению магнитных свойств интерметаллических соединений редкоземельных металлов с переходными металлами. Это объясняется, с одной стороны, развитием общей теории магнетизма, а с другой, тем, что некоторые из этих интерметаллических соединений, обладающие особыми магнитными свойствами, нашли в последнее время применение в технике, и в ближайшем будущем области их использования будут расширяться.

Редкоземельные металлы и их многочисленные соединения вызывают большой интерес в связи с тем, что на основе их можно создать новые материалы для техники, в частности материалы с особыми магнитными свойствами. Однако для этого необходимо иметь подробную информацию об их электронной кристаллической и магнитной структурах. Несмотря на большое число проведенных исследований, эта информация еще недостаточна. Особенно мало сведений имеется в литературе о магнитных свойствах РЗМ и их соединений в области высоких температур, при которых они находятся как в твердом, так и в жидком состояниях.

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и металлов группы железа можно синтезировать различными методами [2] (СВС, жидкостного бестокового насыщения, контактного обмена, твердофазным синтезом, гидридно-кальциевым восстановлением и т.д.).

Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред. Литературный обзор показал наличие единичных работ по получению интерметаллидов гольмия и никеля (кобальта, железа) [3-5].

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля (кобальта) осуществляли в гальваностатическом режиме в расплаве  $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2(CoCl_2)$  при температуре 973 К. Для проведения электролиза в гальваностатическом режиме использовался источник постоянного тока ТЭК-14.

Идентификация и исследование полученных образцов проводились следующими методами:

- рентгенофлуоресцентный элементный анализ – элементный анализатор СпектросканМАКС-GV (НПО «Спектрон», РФ);
- рентгенофазовый метод – рентгеновский дифрактометр ДРОН-6 (НПП «Буревестник», РФ), рентгеновский дифрактометр D2 Phaser;
- дифракционный анализ – лазерный дифракционный анализатор FritschAnalysette-22 (Nanotech);
- сканирующая электронная микроскопия – сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMH (TESCAN, Чехия) с энергодисперсным рентгеновским микроанализатором (OXFORD, Великобритания).

Источником ионов гольмия служил безводный хлорид гольмия(III) (99.99%). Все операции взвешивания безводных хлоридов проводили в перчаточном боксе MbraunLabStar. Обезвоживание шестиводного хлорида никеля (кобальта)  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) до чистого безводного хлорида проводилось с помощью тетраоксида углерода по общеизвестной методике [6].

Электролиз проводили в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа – аргона – при температуре 973К. Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоглеродный тигель с алундовой подложкой.

При электролизе расплавленной смеси KCl–NaCl, содержащей трихлорид гольмия (0.5÷2.5 мол. %) и дихлорид никеля/кобальта (0.1÷2.5 мол. %), при плотности тока 0.5÷2.0 А/см<sup>2</sup> на вольфрамовом электроде образуется металло-солевая «груша». Получившийся продукт в большинстве случаев не удерживается на вольфрамовом катоде и падает на дно тигля. В некоторых случаях удается осадок удержать на катоде (рис.1).



Рис.1. Металло-солевая груша интерметаллидов гольмия и никеля и катодный осадок интерметаллидов гольмия с кобальтом на алундовой подложке

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло определить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373-423К. Фазовый состав катодного осадка представлен на рис.2, 3. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получалась смесь фаз металлического никеля (кобальта), интерметаллидов HoNi, HoNi<sub>5</sub>, HoNi<sub>3</sub> (HoCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>3</sub>, HoCo<sub>5</sub>, Ho<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>).

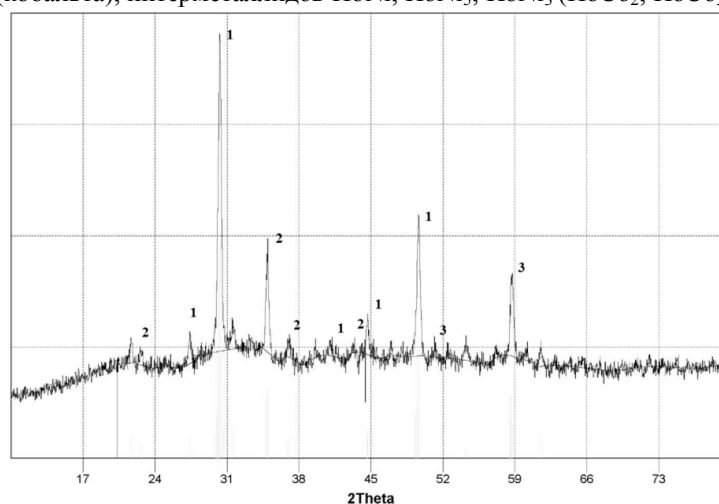


Рис.2. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученного из эквимольного расплава KCl–NaCl, содержащего HoCl<sub>3</sub> 2.5 мол. % и NiCl<sub>2</sub> 0.5 мол. % на вольфрамовом электроде ( $i_k = 1.2$  А/см<sup>2</sup>;  $T = 973$  К;  $S = 2.43$  см<sup>2</sup>). Стандартные линии:  
1 – HoNi; 2 – HoNi<sub>5</sub>; 3 – HoNi<sub>3</sub>

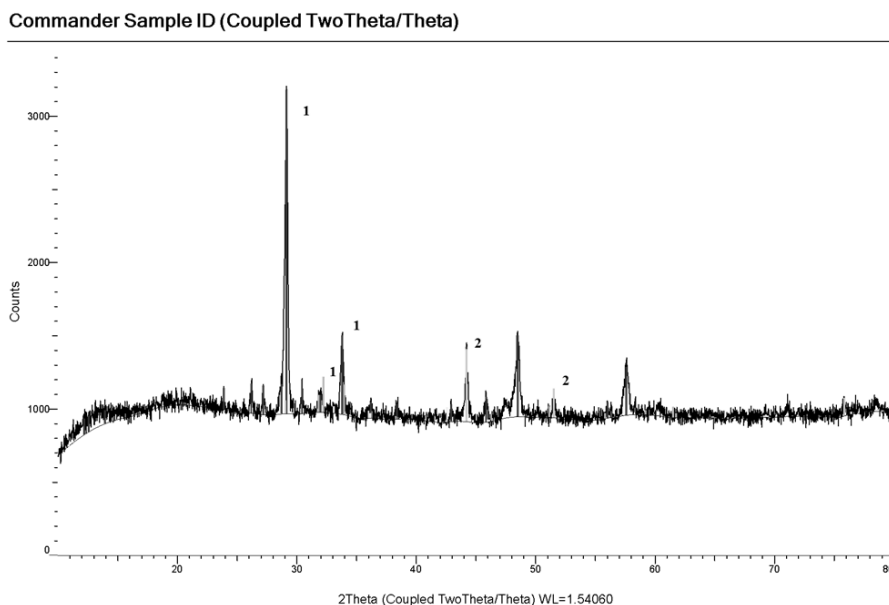


Рис.3. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученного из эквимольного расплава KCl-NaCl, содержащего HoCl<sub>3</sub> 2.0 мол. % и CoCl<sub>2</sub> 0.5 мол. % на вольфрамовом электроде ( $i_k = 1.2$  А/см;  $T = 973$  К;  $S = 2.43$  см<sup>2</sup>). Стандартные линии:  
1 – Ho<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>; 2 – HoCo<sub>5</sub>

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и железа проводили в гальваностатическом режиме в расплаве KCl-NaCl-HoCl<sub>3</sub> с концентрациями хлорида гольмия 0.5÷2.5 мол. %. Анодом и одновременно источником железа являлась железная пластинка. Начальная катодная плотность тока менялась в интервале 3.0-4.0 А/см<sup>2</sup>. При гальваностатическом электролизе истинное значение плотности тока известно только в начальный период времени, так как в ходе электролиза существенно меняется площадь катода. Но однозначно можно сказать, что с увеличением плотности тока увеличивается дисперсность порошка. Продолжительность электролиза 60 мин, температура 973 К.

Полученные в чистом виде порошки интерметаллидов гольмия с железом подвергаются идентификации рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентными методами. Результаты, полученные рентгенофазовым методом, приведены на рис.4.

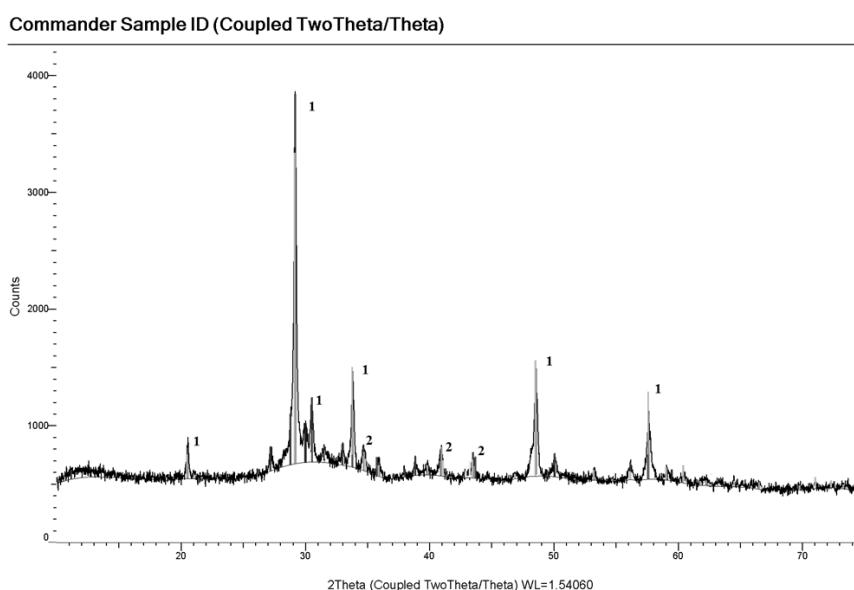


Рис.4. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава KCl-NaCl-HoCl<sub>3</sub> на вольфрамовой электроде с растворимым железным анодом. С (HoCl<sub>3</sub>)=1.5 мол. % ( $i_k=2$  А/см<sup>2</sup>;  $T=973$  К;  $S=1.5$  см<sup>2</sup>). Стандартные линии:  
1 – HoFe<sub>3</sub>; 2 – HoFe<sub>2</sub>



## Выводы

1. Проведенные исследования показали принципиальную возможность синтеза интерметаллических соединений на основе гольмия и никеля (кобальта, железа) электролизом из галогенидных расплавов.
2. Полученные результаты по рентгенофазовому анализу и лазерному дифракционному анализу размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных фаз сплава гольмия с никелем ( $\text{HoNi}$ ,  $\text{HoNi}_5$ ,  $\text{HoNi}_3$ ) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 51% частиц до 100 нм).
3. Результаты рентгенофазового анализа и лазерного дифракционного анализа размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных устойчивых фаз сплава гольмия с кобальтом:  $\text{HoCo}_5$ ,  $\text{HoCo}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ .
4. Полученные результаты рентгенофазового анализа показывают наличие устойчивых фаз интерметаллидов гольмия с железом:  $\text{HoFe}_2$  и  $\text{HoFe}_5$ .

## Литература

1. Новожен В.А., Стручева Н.Е. Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием // Известия Алтайского государственного университета. 2011. № 3-1. С. 133-136.
2. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. 214 с.
3. Qiqin Y. Electrochemistry of deposition of rare earth metals and their alloys in molten salts // Proceedings of 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology (Shanghai, China, Okt. 2001). P. 383-390.
4. Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K. Electroreduction of  $\text{Ho}^{3+}$  on nickel catode in molten  $\text{KCl-HoCl}_3$  // J. Rare Eartns. 2000 Vol.18, N 1. P. 34-38.
5. Салахитдинова М.К. Магнитные свойства интерметаллических соединений гольмия с элементами группы железа и индием при высоких температурах: автореф. дис. ... канд. наук. Ташкент, 2000. С. 16.
6. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА, 1967. Вып. 16. С. 124-129.

## Сведения об авторах

### Кушхов Хасби Билялович,

д.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, hasbikushchov@yahoo.com

### Карданова Ранетта Артуровна,

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, ranetta89@mail.ru

### Kushkhov Khasbi Bilyalovich,

Dr.Sc. (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, hasbikushchov@yahoo.com

### Kardanova Renetta Arturovna,

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, ranetta89@mail.ru

УДК 541.135

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

**Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева, М.Н. Калибатова, А.Х. Абазова, З.Х. Кярова**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

## Аннотация

Силициды редкоземельных металлов (РЗМ) – новый класс уникальных материалов, которые могут послужить базовым материалом для новых, перспективных технологических процессов производства сверхбольших интегральных схем будущих поколений. Полупроводниковые свойства силицидов лантана и церия в сочетании с их химической стойкостью определяют возможность использования этих силицидов в качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов, а также полупроводниковых материалов, эксплуатирующихся в агрессивных средах [1]. Однако прежде чем силициды редкоземельных металлов могут быть использованы в практических целях, необходимо определить этапы формирования и, возможно, соответствующие механизмы фазообразования.

## Ключевые слова:

*силициды лантана и церия, редкоземельные металлы, электрохимический синтез.*

# ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS ON THE BASIS OF LANTHANUM AND CERIUM

*Kh.B. Kushkhov, M.K. Vindizheva, R.A. Mukozheva, M.N. Kalibatova, A.Kh. Abazova, Z.Kh. Kyarova*

*Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia*

## Abstract

Silicides of rare-earth metals (REM) are a new class of unique materials which can serve as basic material for new perspective technological processes of production of superbig integrated schemes of next generations. Semiconductor properties of lanthanum and cerium silicides, in combination with their chemical firmness, define possibility of use of these silicides as high-temperature semiconductor materials, and also the semiconductor materials which are operated in hostile environment [1]. However before silicides of rare-earth metals can be used in the practical purposes, it is necessary to define stages of formation and, perhaps, the corresponding mechanisms of a phase formation.

## Keywords:

*lanthanum and cerium silicides, rare-earth metals, electrochemical synthesis.*

## Экспериментальная часть

Результаты исследования процессов совместного электровосстановления ионов лантана, церия и кремния были взяты за основу при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов данных РЗМ [2]. Электрохимический синтез силицидов лантана и церия проводили в двухэлектродной ячейке. Накопительным электродом служил вольфрамовый стержень диаметром 0.27 см, анодом и одновременно контейнером для расплава – стеклоуглеродный тигель.

В качестве растворителя использовалась смесь хлоридов натрия и калия, которую готовили из предварительно перекристаллизованных и высушенных при  $T=423\div 473$  К под вакуумом хлоридов с последующим их плавлением в атмосфере аргона.

Опыты выполнялись в атмосфере аргона, очищенного от следов влаги и кислорода. В этих целях технический аргон пропускался через колонки с силикагелем и пентаоксидом фосфора, а также через титановую губку, нагретую до 1073 К. Эксперименты проводились в герметичной кварцевой ячейке при температуре 973 К. Контакт расплава с кислородсодержащими материалами тщательно избегали.

Фторсиликат натрия перед применением перекристаллизовывали в HF с последующей отмывкой в спирте. Хлориды лантана и церия вводили в расплав в виде безводных трихлоридов, ультрасухой 99.99% (ООО «Ланхит»), которые хранились в перчаточном боксе mBraunLabstar 50. Потенциостатический электролиз проводили с использованием источника с токовой нагрузкой 5А.

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений осуществляли на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия).

## Обсуждение результатов

Электросинтез силицидов лантана и церия осуществляли в расплавленной смеси  $KCl-NaCl-LnCl_3-Na_2SiF_6$  ( $Ln - La$  и  $Ce$ ) при температуре 973 К на вольфрамовом электроде. В этих системах в зависимости от состава электролита и параметров электросинтеза получались высшие фазы силицидов  $LaSi_2$  и  $CeSi_2$ , а также смеси фаз. При выборе концентрационных соотношений  $LnCl_3$  и  $Na_2SiF_6$  необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента кремния. Выделение же РЗМ начинается по мере выработки фторсиликата натрия. Оптимальная концентрация  $Na_2SiF_6$  составляет порядка  $3.0 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>.

Нами исследовано влияние концентрации фторсиликата натрия на состав катодных осадков. Появление фазы силицида в катодном осадке начинается при молярном соотношении  $LnCl_3:Na_2SiF_6=1:1$ .

Электросинтез силицидов проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно потенциал определяет ход реакций и определяет природу реакции осаждения.

Продолжительность ведения электролиза существенно влияет на состав катодного осадка. Оптимальная продолжительность электролиза для получения силицидных фаз составляет 60÷90 мин. В целом процесс электросинтеза силицидов церия определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой.

Рентгенофазовый анализ продуктов потенциостатического электролиза расплавов  $NaCl-KCl-LaCl_3-Na_2SiF_6$  и  $NaCl-KCl-CeCl_3-Na_2SiF_6$  приведен на рис.1 и в табл.

Далее был проведен ряд исследований, позволивших выявить, при каких условиях можно получить наноразмерные порошки силицидных фаз.

Найдены оптимальные соотношения концентраций трихлоридов лантана (церия) и фторсиликата натрия, а также напряжения на ванне для получения наноразмерных порошков силицидов. Результаты сканирующего электронного микроскопа Vega 3 LMN (Tescan, Чехия) и размер частиц приведены на рис.2 и 3.

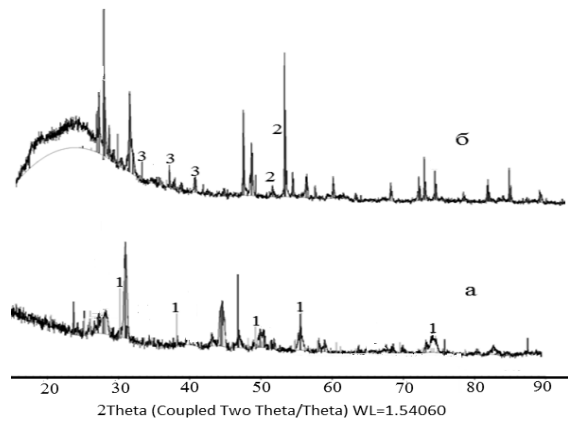


Рис.1. Рентгенограмма продуктов электролиза систем  $\text{NaCl-KCl-CeCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$  (а) и  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$  (б) при соотношениях концентраций  $\text{LnCl}_3\text{:Na}_2\text{SiF}_6=1\text{:}1$ . Пик 1 соответствует –  $\text{CeSi}_2$ , 2 –  $\text{La}_5\text{Si}_3$ , 3 –  $\text{LaSi}_2$ . Напряжение на ванне 2.7 В,  $T=973\text{ K}$

Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава  $\text{NaCl-KCl-LnCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$  от напряжения на ванне

Состав расплава, мас. %	Напряжение на ванне, В		
	2.6	2.7	2.8
$\text{NaCl (38.45\%)} - \text{KCl (48.94\%)} - \text{LaCl}_3 (7.14\%) - \text{Na}_2\text{SiF}_6 (5.47\%)$	$\text{La}_5\text{Si}_3$ $\text{LaSi}$	$\text{LaSi}_2$ $\text{La}_5\text{Si}_3$ $\text{LaSi}$	$\text{La}_5\text{Si}_4$ $\text{La}_5\text{Si}_3$ $\text{LaSi}$
$\text{NaCl (40.30\%)} - \text{KCl (51.29\%)} - \text{CeCl}_3 (4.73\%) - \text{Na}_2\text{SiF}_6 (3.66\%)$	$\text{CeSi}_2$	$\text{CeSi}_2$	$\text{CeSi}_2$

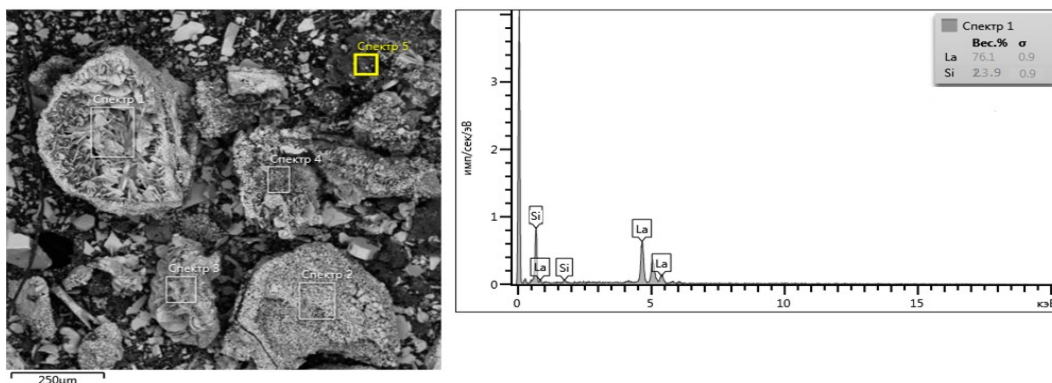


Рис.2. SEM образца, полученного потенциостатическим электролизом расплава  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6$  при напряжении на ванне 2.7 В

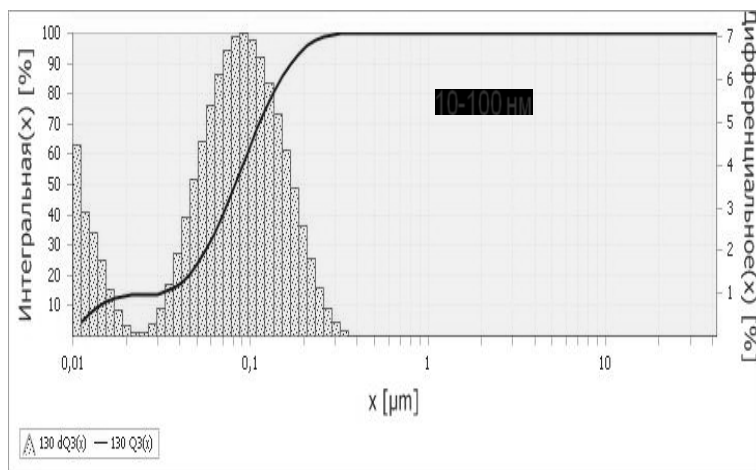


Рис.3 Диаграмма распределения по размерам частиц  $\text{CeSi}_2$ , полученных при 973K электрохимическим синтезом (по данным табл.) при плотности тока  $i=0.2\text{ A/cm}^2$

Таким образом, получена достоверная информация о фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений и показана возможность прямого электрохимического синтеза сплавов  $Ln_xSi_y$  ( $Ln-La$  и  $Ce$ ) из галогенидных расплавов.

#### Литература

1. Самсонов Г.В. Химия силицидов РЗЭ // Успехи химии. 1962. Т. 31, вып. 12. С. 478-1495.
2. Mechanism of coelectroreduction of cerium and fluosilicate ions on a tungsten electrode and the synthesis of the compounds based on them in the equimolar K, Na / Kh.B.Kushkhov, A.Kh.Abazova, M.K.Vindizheva, R.A.Mukozheva // CI Melt at 973 K – Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2015, No. 2. P. 121-127.

#### Сведения об авторах

**Кушхов Хасби Билялович,**

д.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, hasbikushchov@yahoo.com

**Виндижева Мадзера Кадировна**

к.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, madzera\_vin@yahoo.com

**Мукожева Радина Аслановна,**

к.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, karashaeva@mail.ru

**Калибатова Марина Нургалиевна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, nafonova.marina@yandex.ru

**Абазова Азида Хасановна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, abazowa.azida2011@yandex.ru

**Кярова Зарина Хасановна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия

**Kushchov Khasbi Bilyalovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia, hasbikushchov@yahoo.com

**Vindizheva Madzera Kadirovna,**

PhD (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia, madzera\_vin@yahoo.com

**Mukozheva Radina Aslanovna,**

PhD (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia, karashaeva@mail.ru

**Kalibatova Marina Nurgalieva,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia, nafonova.marina@yandex.ru

**Abazova Azida Khasanovna,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia, abazowa.azida2011@yandex.ru

**Kyarova Zarina Khasanovna,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkar State University, Nalchik, Russia

УДК 544.65; 546.261

## ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

**Х.Б. Кушхов, Ф.Ю. Кучмезова, М.Н. Адамокова**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

#### Аннотация

Исследовано электрохимическое осаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические подложки из оксидных расплавов. Состав полученных покрытий исследован методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Установлены оптимальные параметры осаждения покрытий: состав расплава, катодная плотность тока, температура процесса, продолжительность электролиза.

#### Ключевые слова:

*двойные карбиды вольфрама и молибдена, оксидные расплавы, электроосаждение.*

# GALVANIC DEPOSITION OF MECHANIC-RESISTANT AND CORROSION-RESISTANT COATINGS OF DOUBLE TUNGSTEN AND MOLYBDENUM CARBIDES FROM OXIDE MELTS

Kh.B. Kushkhov, F.Yu. Kuchmezova, M.N. Adamokova

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

## Abstract

In this work the electrochemical deposition of coatings of double tungsten and molybdenum carbides, is investigated on the metal substrate from oxide melts. The composition of syntheses coatings is investigated by X-ray fluorescent and X-ray phase analyses. Optimal deposition parameters of obtaining  $W_2C - Mo_2C$  coatings are established: melt composition, cathode current density, process temperature, and electrolysis duration.

## Keyword:

double tungsten and molybdenum carbides, oxidation melts, electrodeposition.

В настоящее время для нанесения покрытий тугоплавких металлов и их карбидов, помимо методов металлотермического и газозафазного восстановления, применяют диффузионное насыщение, напыление (газоплазменное, плазменное и детонационное). Все эти методы принципиально отличаются один от другого физико-химическими процессами формирования покрытий, что обеспечивает получение покрытий с различными свойствами и для различных областей применения [1-3].

Одним из перспективных и малоизученных способов осаждения покрытий металлоподобных тугоплавких соединений является метод электрохимического синтеза. Этот метод позволяет получать чистые продукты синтеза из значительно загрязненных исходных и доступных веществ. Метод может быть использован для нанесения равномерных беспористых защитных покрытий на различные материалы и изделия сложной конфигурации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Первые работы в этом направлении были выполнены Кушковым Х.Б., Шаповалом В.И. с сотрудниками [4-6]. Ими запатентован расплав для электрохимического осаждения покрытий карбида вольфрама и карбида молибдена из оксидных и галогенидно-оксидных расплавов. В работах Штерна с сотрудниками [7] электроосаждение покрытий карбидов тугоплавких металлов осуществляли из фторидных расплавов ( $KF-LiF$ ,  $NaF-KF$ ,  $NaF-LiF$ ,  $LiF-NaF-KF$ ), содержащих карбонат калия и вольфрамат натрия. Электролиз проводится в атмосфере инертного газа:  $Ar$ ,  $N_2$  и т.п. Возможность совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода показано авторами [8]. На основе этих процессов ими был реализован электрохимический синтез нанопорошков двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Из литературных данных нам не известны работы по электроосаждению покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама.

Поэтому целью настоящей работы является поиск условий электроосаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические подложки из ионных расплавов в виде сплошного осадка (покрытий).

Процесс нанесения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама включал в себя соосаждение молибдена, вольфрама и углерода при одновременном восстановлении молибдат-, вольфрамат-, карбонат-ионов в расплаве  $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$  и взаимодействии элементов с образованием  $Mo_2C \cdot W_2C$  с последующей электрокристаллизацией в виде сплошного осадка.

Нами были проведены исследования влияния концентрации молибдата и вольфрамата лития, а также карбоната лития, температуры электролиза, катодной плотности тока и продолжительности электролиза на состав и структуру катодных осадков.

Для получения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена были исследованы расплавы состава (мол. %):

1.  $Na_2WO_4$  (97.0) –  $Li_2WO_4$  (1.5) –  $Li_2MoO_4$  (1.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
2.  $Na_2WO_4$  (92.0) –  $Na_2MoO_4$  (1.5) –  $Li_2WO_4$  (1.5) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
3.  $Na_2WO_4$  (46.25) –  $Na_2MoO_4$  (46.25) –  $Li_2WO_4$  (1.5) –  $Li_2MoO_4$  (1.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
4.  $Na_2WO_4$  (46.5) –  $Na_2MoO_4$  (46.5) –  $Li_2WO_4$  (1.5) –  $Li_2MoO_4$  (0.5) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
5.  $Na_2WO_4$  (46.75) –  $Na_2MoO_4$  (46.75) –  $Li_2WO_4$  (1.5) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
6.  $Na_2WO_4$  (46.5) –  $Na_2MoO_4$  (46.5) –  $Li_2WO_4$  (2.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
7.  $Na_2WO_4$  (46.5) –  $Na_2MoO_4$  (43.5) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
8.  $Na_2WO_4$  (60.0) –  $Na_2MoO_4$  (30.0) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
9.  $Na_2WO_4$  (75.0) –  $Na_2MoO_4$  (15.0) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
10.  $Na_2WO_4$  (82.5) –  $Na_2MoO_4$  (7.5) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
11.  $Na_2WO_4$  (85.0) –  $Na_2MoO_4$  (5.0) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
12.  $Na_2WO_4$  (80.0) –  $Na_2MoO_4$  (7.5) –  $Li_2WO_4$  (7.5) –  $Li_2CO_3$  (5.0);
13.  $Na_2WO_4$  (85.0) –  $Na_2MoO_4$  (7.5) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (2.5);
14.  $Na_2WO_4$  (86.0) –  $Na_2MoO_4$  (7.5) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (1.5);
15.  $Na_2WO_4$  (86.5) –  $Na_2MoO_4$  (7.5) –  $Li_2WO_4$  (5.0) –  $Li_2CO_3$  (1.0).

В расплавах состава 1 и 2 стальные подложки окисляются, так как скорость коррозии подложки выше скорости осаждения карбидов. В расплавах 3-9 образуется преимущественно карбид молибдена с примесями карбида вольфрама. Из расплава состава  $Na_2WO_4$  (85.0 мол. %) –  $Na_2MoO_4$  (5.0 мол. %) –  $Li_2WO_4$  (5.0 мол. %) –  $Li_2CO_3$  (5.0 мол. %) покрытия осаждаются только при высоких плотностях тока. В расплаве состава  $Na_2WO_4$  (80.0 мол. %) –  $Na_2MoO_4$  (7.5 мол. %) –  $Li_2WO_4$  (7.5 мол. %) –  $Li_2CO_3$  (5.0 мол. %) образуются порошки. Это

объясняется тем, что высокая концентрация ионов лития  $\text{Li}^+$  препятствует осаждению двойных карбидов вольфрама и молибдена в виде покрытий.

Из расплавов состава (мол. %):

1.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (82.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0);
2.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2.5);
3.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.5);
4.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0)

получаются сплошные плотно сцепленные покрытия двойных карбидов вольфрама и молибдена, о чем свидетельствуют их рентгенофазовые и рентгенофлуоресцентные анализы (рис.1-5).

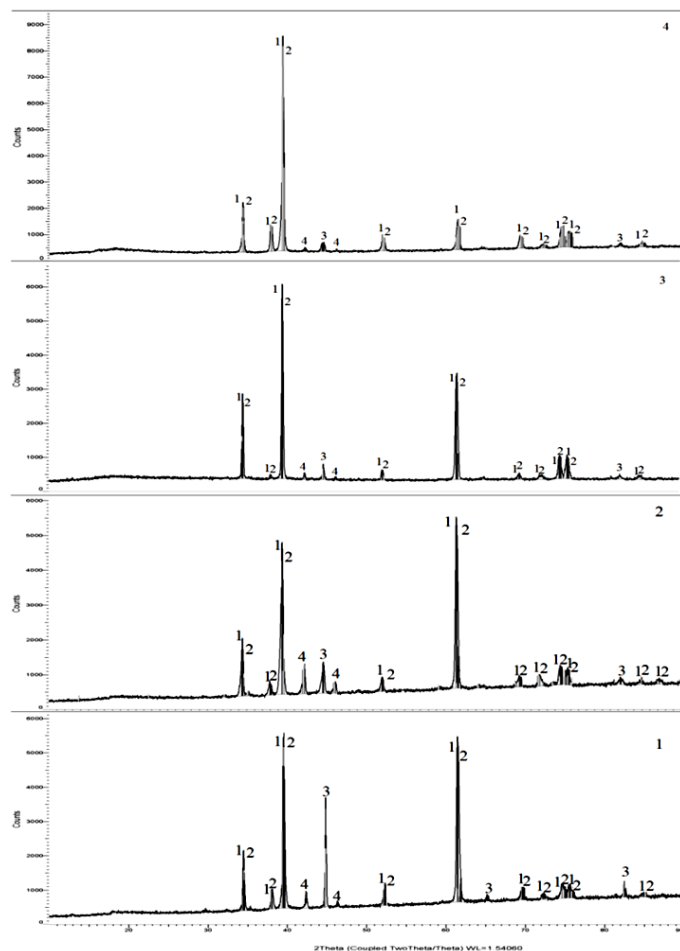


Рис.1. Сравнительная рентгенограмма образцов, полученных из расплавов (мол. %):  
 1 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0); 2 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.5); 3 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2.5); 4 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (82.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0) при плотности тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$ : 1 – стандартные линии  $\text{W}_2\text{C}$ ; 2 – стандартные линии  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 3 – стандартные линии Fe; 4 – стандартные линии  $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$

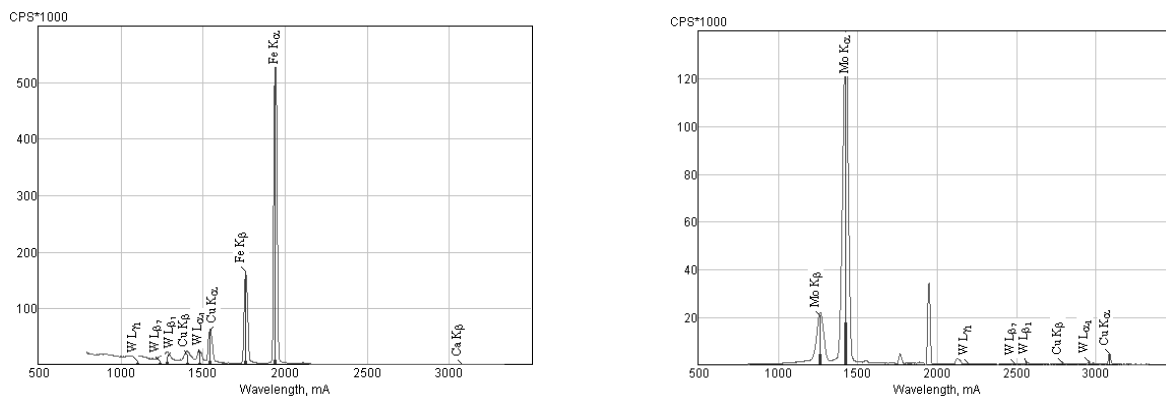


Рис.2. Рентгенофлуоресцентный анализ образца, полученного из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (82.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0) при катодной плотности тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$

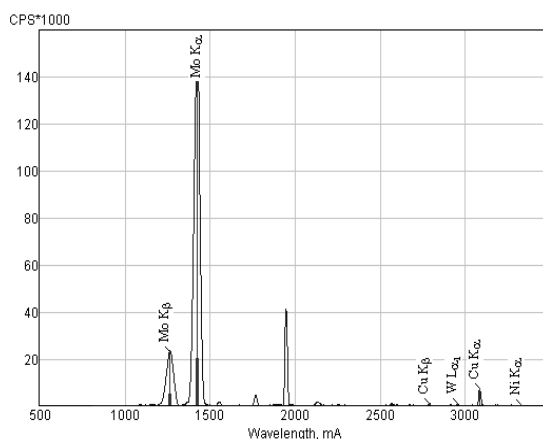
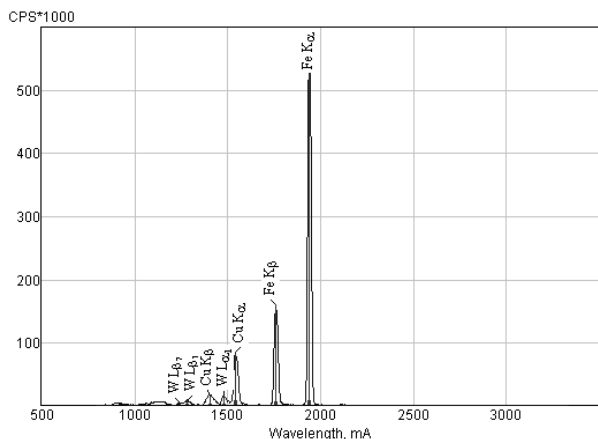


Рис.3. Рентгенофлуоресцентный анализ образца, полученного из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2.5) при катодной плотности тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$

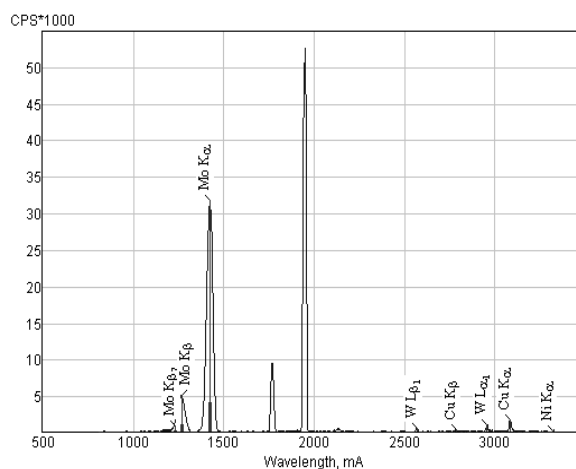
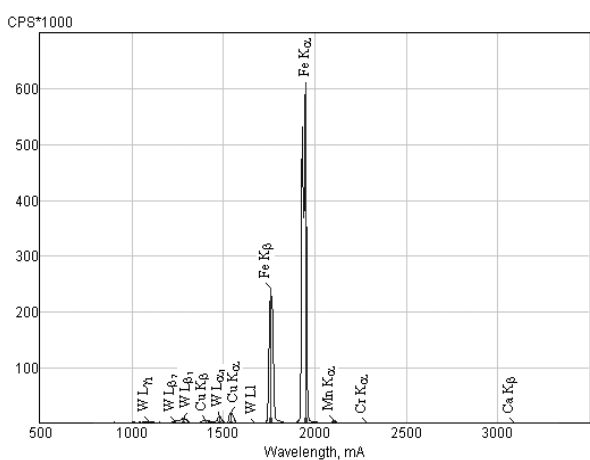


Рис.4. Рентгенофлуоресцентный анализ образца, полученного из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.5) при катодной плотности тока  $0.2 \text{ A/cm}^2$

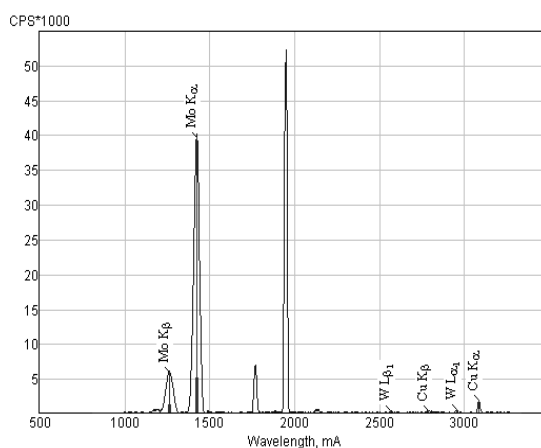
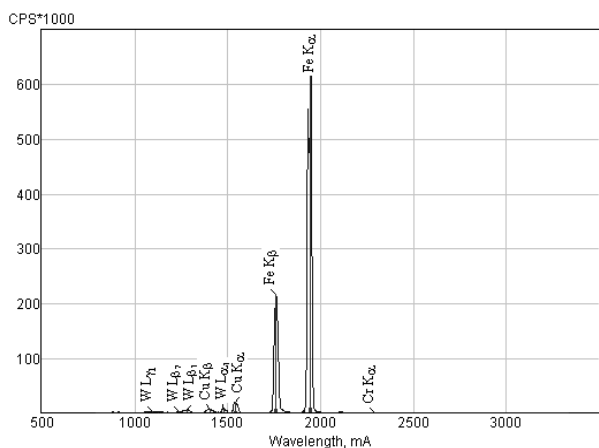


Рис.5. Рентгенофлуоресцентный анализ образца, полученного из расплава состава (мол. %):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0) при катодной плотности тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$

Таким образом, покрытия  $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$  образуются, если концентрация молибдата натрия в расплаве составляет 7.5 мол. %, концентрация вольфрамата лития в расплаве составляет 5.0 мол. %, концентрация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 1.0-5.0 мол. %. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получаются при температуре 1123-1173 К. При температуре ниже 1123 К образуются порошковые осадки.

Для оптимизации продолжительности электролиза и катодной плотности тока были выбраны расплавы состава (мол. %):

1.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.0);
2.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1.5);
3.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (85.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (2.5);
4.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (82.5) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (5.0).

Электролиз проводили в течение 2, 3 и 4 ч (рис.6) при плотностях катодного тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.2 \text{ A/cm}^2$ ,  $0.25 \text{ A/cm}^2$  (рис. 7).

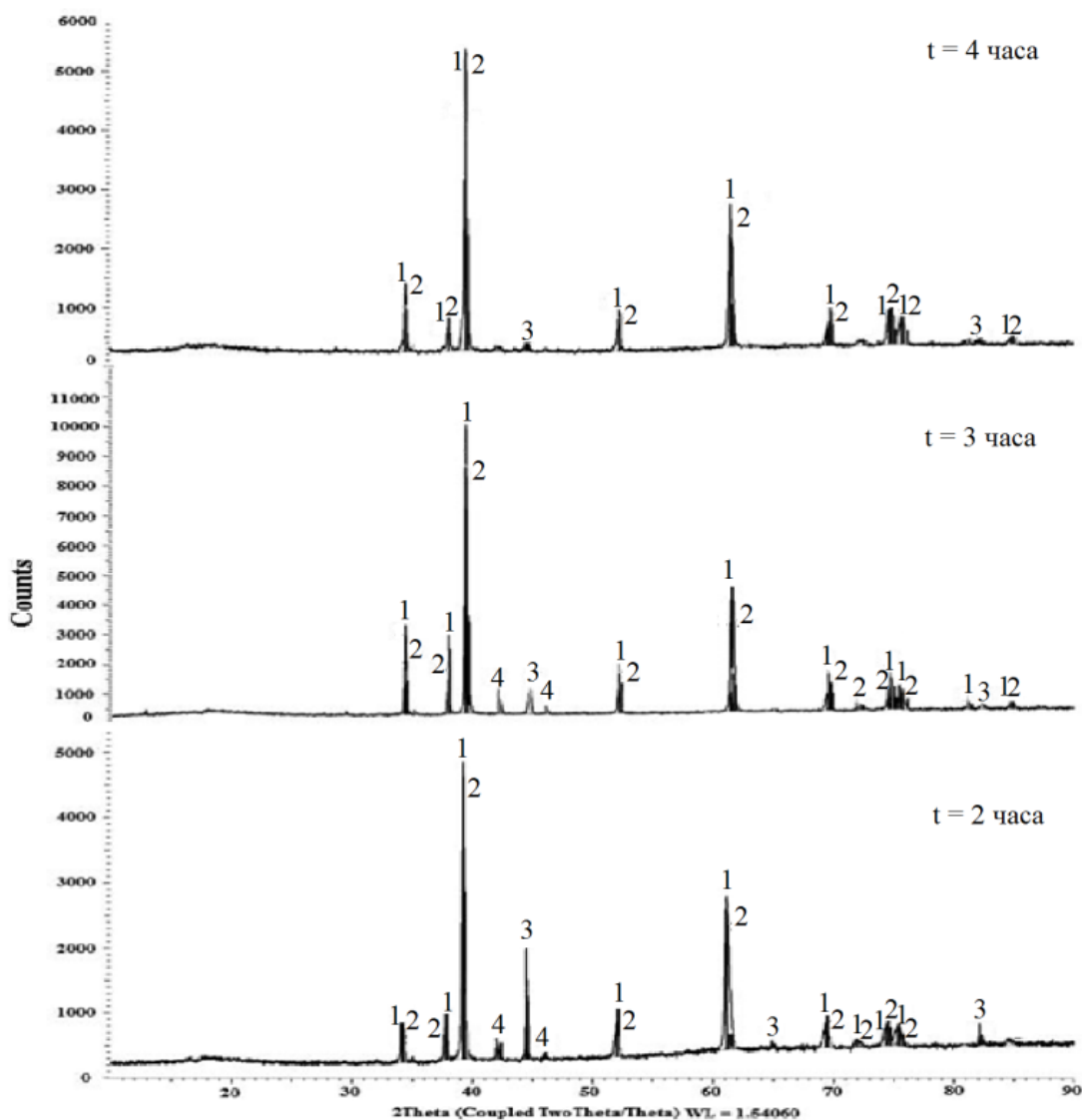


Рис.6. Сравнительная рентгенограмма образцов, полученных из расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5 мол. %) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0 мол. %) при плотности тока  $0.15 \text{ A/cm}^2$  и продолжительности электролиза 2, 3, 4 ч:

1 – стандартные линии  $\text{W}_2\text{C}$ ; 2 – стандартные линии  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 3 – стандартные линии Fe

Как видно из рис.6, с увеличением продолжительности электролиза уменьшается интенсивность стандартных линий железа, что говорит об увеличении толщины покрытий.

Как видно из сравнительной рентгенограммы, с увеличением плотности катодного тока интенсивность стандартных линий железа уменьшается, что говорит об увеличении толщины покрытий. Также увеличивается интенсивность линий карбида вольфрама и молибдена, находящихся при  $61.57^\circ$ , тогда как интенсивность линий при  $39.49^\circ$  уменьшается.



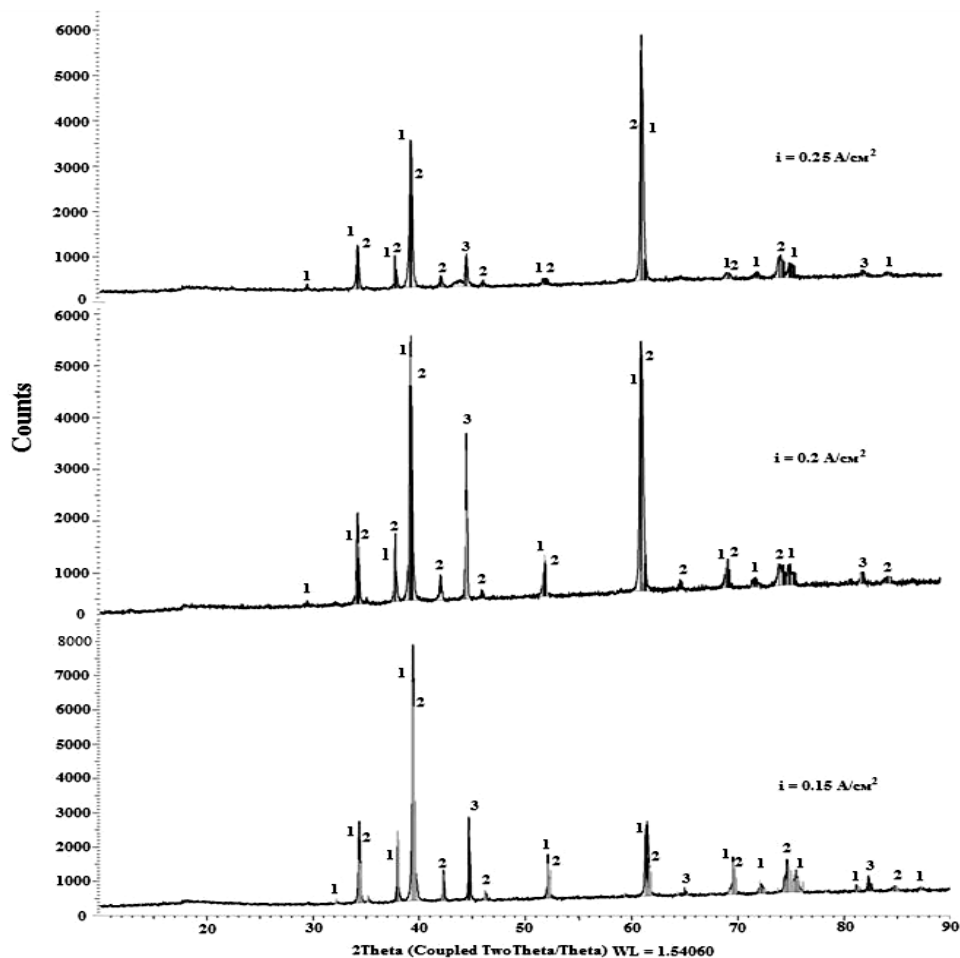


Рис.7. Сравнительная рентгенограмма образцов, полученных из расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (86.5 мол. %) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (7.5 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (5.0 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1.0 мол. %) при плотности тока 0.15, 0.2, 0.25  $\text{A}/\text{cm}^2$  и продолжительности электролиза 2 ч:  
1 – стандартные линии  $\text{W}_2\text{C}$ ; 2 – стандартные линии  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 3 – стандартные линии Fe

### Заключение

Найдены оптимальные условия электрохимического осаждения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена: состав расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  –  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (4.0-1.0 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (1.0-4.0 мол. %) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0-1.0 мол. %), катодная плотность тока 750-1500  $\text{A}/\text{m}^2$ , температура процесса 1123-1173 К, продолжительность электролиза 4 ч.

### Литература

1. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. С. 400.
2. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1163-1175.
3. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. Т. 76, № 5. 2007. С. 474.
4. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Тищенко А.А. Электроосаждение карбида вольфрама и карбида молибдена из эвтектического расплава  $\text{NaCl-LiF}$  // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и электролитов. Свердловск, 1987. Ч. 2. С. 21.
5. А.с. 1319631 СССР, МКИ C25 D 33/66. Электролит для нанесения покрытий из карбида молибдена / Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, В.В. Малышев; опубл. 22.02.1987.
6. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Малышев В.В. Электроосаждение покрытий карбида молибдена из галогенидно-оксидных расплавов // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 6. С. 1019.
7. Пат. 4430170 USA, МКИ<sup>4</sup> C 25 D 3/66. Electrodeposition of Refractory Metal Carbides / Stern K.H. Publ. 07.02.1984.
8. Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах / Х.Б. Кушхов, А.Л. Карданов, М.Н. Адамокова, В.А. Квашин // Расплавы. 2010. № 6. С. 35.

## *Сведения об авторах*

### **Кушхов Хасби Билялович,**

д.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, hasbikushchov@yahoo.com

### **Кучмезова Фатимат Юсуповна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, fatima.kuchmezova.86@mail.ru

### **Адамокова Марина Нургалиевна,**

к.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия, adamokovam1@yahoo.com

### **Kushkhov Khasbi Bilyalovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, hasbikushchov@yahoo.com

### **Kuchmezova Fatimat Yusupovna,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, fatima.kuchmezova.86@mail.ru

### **Adamokova Marina Nurgalieвна,**

PhD (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkaria State University, Nalchik, Russia, adamokovam1@yahoo.com

УДК 621.357:546.883

## **СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НИТИНОЛ-ТАНТАЛ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ**

***Е.А. Маренкова, С.А. Кузнецов***

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

### **Аннотация**

Исследовано электровосстановление комплексов тантала в хлоридно-фторидном расплаве на электродах из меди, вольфрама и нитинола. С использованием стационарного и импульсного режимов электролиза в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) - K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> (10 мас. %) при температуре 1023 К получены покрытия тантала на подложке из нитинола. Измерена шероховатость полученных покрытий, адгезия покрытий тантала к подложке, определена пористость покрытий тантала методом Эрхардта и коррозионная стойкость композиции нитинол-тантал в разбавленных растворах минеральных кислот и в солевом растворе хлорида натрия.

### **Ключевые слова:**

*композиционные материалы, хлоридно-фторидные расплавы, нитинол, тантал, защитные покрытия.*

## **SYNTHESIS OF THE NITINOL-TANTALUM COMPOSITION MATERIAL IN MOLTEN SALTS**

***E.A. Marenkova, S.A. Kuznetsov***

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

### **Abstract**

Electroreduction of the tantalum complexes in chloride-fluoride melt on the copper, tungsten and nitinol electrodes, was investigated. The tantalum coatings on the nitinol substrate in the NaCl-KCl-NaF(10 wt.%) - K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>(10 wt.%) melt at the temperature of 1023 K, were obtained using stationary and pulsed electrolysis. The roughness of the coatings was measured, the tantalum coatings adhesion to the substrate was defined, the porosity of the tantalum coatings was measured by Ehrhardt's technique and the corrosion resistance of the tantalum-nitinol composition in dilute mineral acids and sodium chloride solution, was determined.

### **Keywords:**

*composition materials, chloride-fluoride melts, nitinol, tantalum, protective coatings.*

### **Введение**

Никель-титановые сплавы (нитинол) широко используются как биоматериалы для медицинских имплантатов вследствие их уникальных свойств, таких как эффект запоминания формы, эластичность и др. Однако с течением времени вследствие коррозии в организм попадают опасные для здоровья ионы никеля, обладающие аллергическим, токсическим и канцерогенным действием [1]. В свою очередь, тантал обладает исключительной коррозионной стойкостью и совершенно не раздражает живую ткань [2, 3]. Но из-за высокого удельного веса тантала целесообразнее использовать не компактный металл, а его покрытия на различных подложках. Таким образом, актуальной задачей является улучшение коррозионной стойкости нитинола, что может быть достигнуто за счет нанесения защитных покрытий из тантала.

Одним из перспективных методов нанесения покрытий тантала является электроосаждение из солевых расплавов. Электролитический метод позволяет получать беспористые равномерные покрытия на изделиях сложной формы. Наиболее распространенные электролиты для получения покрытий тантала – галогениды щелочных металлов, содержащие соли тантала ( $TaCl_5$ ,  $K_2TaF_7$ ) [4]. В настоящей работе использовались хлоридно-фторидные расплавы, поскольку удалить такие электролиты с поверхности покрытий значительно легче, чем фторидные, а давление пара хлоридно-фторидных солевых систем значительно ниже хлоридных.

Ранее для нанесения покрытий тантала в основном использовались стационарные режимы электролиза, позволяющие получать покрытия с довольно высоким уровнем шероховатости [4-6] и лишь в работе [7] применялся импульсный электролиз. В то же время импульсный электролиз имеет ряд преимуществ [8]: повышается скорость нанесения покрытий и производительность электролизных установок, импульсный электролиз является более экономичным с позиции расхода осаждаемого металла.

Целью данной работы являлось создание композиционного материала на основе нитинола с защитным беспористым покрытием тантала, обеспечивающим надежную защиту имплантатов от коррозии в организме человека.

### Методика эксперимента

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4).

Электрохимическая ячейка представляла собой герметичную толстостенную реторту из жаростойкой стали X18H10T с помещенной внутрь нее высокой (250 мм) ампулой из стеклоглерида марки СУ-2000, служившей одновременно контейнером для электролита и вспомогательным электродом при съемке вольтамперных зависимостей. Ячейка вакуумировалась до остаточного давления 0.66 Па при постепенном нагревании до 873 К и заполнялась аргоном, после чего осуществлялось плавление электролита. Все эксперименты по изучению электрохимического поведения комплексов тантала и осаждению покрытий тантала проводили при температуре 1023 К.

Вольтамперные кривые снимали на электродах из меди, вольфрама и нитинола относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоглерида марки СУ-2000. Медь и вольфрам не образуют интерметаллических соединений с танталом и имеют малую растворимость в нем. Использование квазиэлектрода сравнения позволило предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с хлоридно-фторидным расплавом. Лишь в конце каждой серии экспериментов в расплав на короткое время погружался электрод сравнения  $Ag/NaCl-KCl-AgCl$  (2 мас. %) [9, 10]. Скорость развертки потенциала ( $v$ ) варьировали от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Солевые смеси для электроосаждения помещали в тигель из молибдена, футерованный танталом, переносили в реторту электролизера, вакуумировали при температуре 473 К, заполняли аргоном и осуществляли плавление электролитов.

Для оптимизации параметров электроосаждения покрытий были выбраны следующие критерии: выход по току металла в покрытие и шероховатость  $R_a$  (среднее арифметическое отклонение профиля).

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов электролиза выполнялся на дифрактометре ДРОН-2. Шероховатость покрытий тантала определяли с помощью профилометра-профилографа ПРОФИ-130. Покрытия исследовались также на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMN TESCAN с катодом с полевой эмиссией фирмы TESCAN. Для определения фазового контраста использовался детектор BSE (Back-Scattered Electrons). Микроанализ образцов проводился с помощью системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором Oxford Instruments INCA Energy 450/X-max 80.

### Результаты и их обсуждение

Циклическая вольтамперограмма солевого расплава  $NaCl-KCl-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TaF_7$ , полученная на электроде из меди, позволяет сделать заключение об одностадийном разряде комплексов  $TaF_7^{2-}$  по реакции:



На основании диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии [11] процесс разряда фторидных комплексов тантала до металла (1) классифицируется как необратимый, т.е. контролируемый скоростью переноса заряда. Данный вывод находится в соответствии с результатами работ [12-14], в которых изучалось электровосстановление комплексов тантала в хлоридных и фторидно-хлоридных расплавах.

Значение  $an_a$  – произведение электрокинетического коэффициента переноса на число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса, находилось по уравнению Мацуды – Аябе [15]:

$$E_n - E_{n/2} = -1.857 RT / an_a F, \quad (2)$$

где  $E_n$  и  $E_{n/2}$  – потенциалы пика и полупика. Было найдено, что значение  $an_a = 1.78$ .

Коэффициент диффузии определялся при скорости поляризации  $1.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для расчета использовалось уравнение Деллахея, справедливое для случая необратимого электрохимического процесса [16]:

$$I_n = 0.496 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot S \cdot D^{1/2} \left( \frac{an_a \cdot F}{RT} v \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $I_n$  – ток пика, А;  $C$  – концентрация исследуемого иона, моль  $\text{см}^{-3}$ ;  $F$  – число Фарадея  $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютная температура, К. Коэффициент диффузии комплексов  $TaF_7^{2-}$  был найден равным  $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Вольтамперная кривая на электроде из нитинола (рис.1б), в отличие от полученной на вольфрамовом электроде (рис.1а), кроме основного пика разряда фторидных комплексов тантала до металла (пик  $R_1$ ) имеет несколько пиков при потенциалах более положительных, чем  $R_1$ .

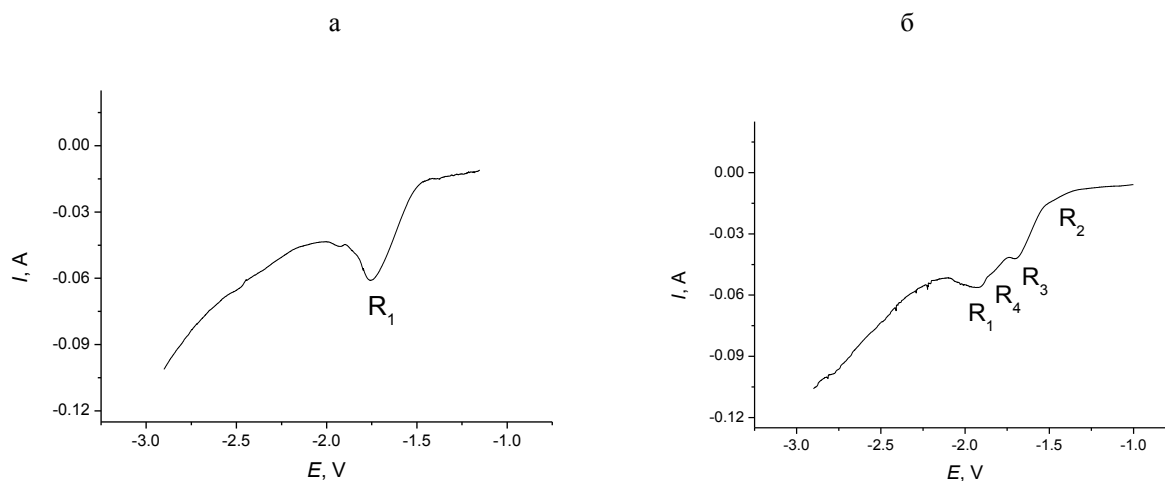


Рис.1. Вольтамперные кривые расплава  $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{TaF}_7$ , полученные на электроде из вольфрама (а) и нитинола (б). Скорость поляризации  $0.02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ , температура  $1023 \text{ К}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{TaF}_7} = 6.47 \cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$ , квази-электрод сравнения – стеклоуглерод марки  $\text{CV} - 2000$ .  $R_1 - \text{Ta(V)} + 5e^- \rightarrow \text{Ta}$ ;  $R_2, R_3, R_4$  – волны, отвечающие разряду комплексов тантала с образованием интерметаллических соединений  $\text{Ni}$  и  $\text{Ta}$

Появление пиков (волн), по всей видимости, связано с образованием интерметаллических соединений никеля с танталом, поскольку титан и тантал соединений не образуют [17]. Таким образом, при электроосаждении покрытий тантала на нитинол между подложкой и покрытием должно наблюдаться образование интерметаллических соединений.

Для получения покрытий тантала использовался расплав  $\text{NaCl-KCl-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{TaF}_7(10 \text{ мас. \%})$ , электроосаждение проводилось при температуре  $1023 \text{ К}$  с использованием различных режимов электролиза.

Анодная плотность тока составляла  $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ , катодная плотность тока при гальваностатическом электролизе варьировалась в интервале  $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . При импульсном электролизе прямые импульсы тока составляли  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  и чередовались с паузами. Отношение импульса тока ( $t_{\text{эл}}$ ) к паузе ( $t_n$ ) варьировалось в интервале:  $t_{\text{эл}} = 0.5\text{-}1 \text{ с}$ ,  $t_n = 1\text{-}2 \text{ с}$ .

Увеличение катодной плотности от  $20$  до  $100 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  в гальваностатическом режиме приводило к некоторому уменьшению уровня шероховатости покрытий вследствие увеличения числа центров кристаллизации [18]. Импульсный электролиз позволил получать покрытия с более низким уровнем шероховатости, чем гальваностатический. Использование импульсного режима электролиза с соотношением  $t_{\text{эл}}/t_n = 0.5/2$  оказалось более оптимальным по сравнению с режимом  $t_{\text{эл}}/t_n = 1/1$  и приводило к уменьшению шероховатости. Также уровень шероховатости покрытий зависит и от состояния исходной подложки.

SEM-фотографии покрытий тантала на нитиноле, полученных при различных режимах электролиза, представлены на рис.2. Как и предполагалось, между подложкой и покрытием наблюдается образование промежуточных слоев, точный состав которых определить не удалось из-за их недостаточной толщины.

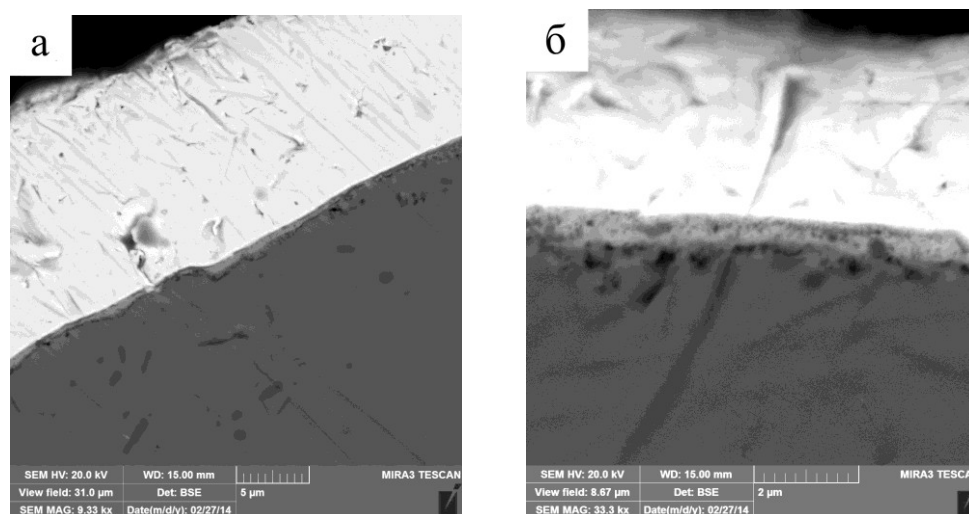


Рис.2. SEM-снимки покрытий  $\text{Ta}$  на  $\text{NiTi}$ , полученных при различных режимах электролиза: гальваностатический электролиз (а):  $i_k = 20 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ; импульсный электролиз (б):  $i_k = 100 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $t_k = 1 \text{ с}$ ,  $t_n = 1 \text{ с}$

В случае образования интерметаллических соединений между подложкой и покрытием важным аспектом является адгезия покрытия к подложке. Измерение адгезии проводилось методом поперечных сечений с помощью тестера адгезии Elcometer 107. Измерения показали, что покрытия, полученные с использованием постоянного тока, можно отнести к классу адгезии по международным стандартам ISO (1) и ASTM (4B). В то же время для покрытий, нанесенных на нитинол, импульсным электролизом установлен максимальный класс адгезии ISO (0) и ASTM (5B).

Одним из важных требований, предъявляемых к покрытиям тантала, является отсутствие пор. В настоящей работе для определения пористости использовался метод Эрхардта. Этот метод основан на измерении тока растворения подложки при определенном положительном потенциале, при котором материал покрытия остается пассивным [19].

Известно, что тантал обладает высокой устойчивостью в соляной кислоте, а стойкость в ней нитинола гораздо ниже, поэтому в качестве электролита при контроле пористости была выбрана 5%-я соляная кислота. Испытуемое изделие служило индикаторным электродом. В качестве противоэлектрода, а также электрода сравнения использовали пластину из тантала. На образец нитинола с покрытием тантала подавался потенциал величиной +2.0 В от потенциостата, и фиксировался ток растворения нитинола через поры в покрытии.

Для определения величины пористости как отношения площади пор к площади изделия, находящейся в растворе, был построен калибровочный график по значениям тока растворения образцов с известной площадью пор. Остаточный ток, измеренный на танталовом образце с площадью, равной площади испытуемых изделий, составил величину  $3.88 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Эта величина служила критерием отсутствия пор в покрытии.

Коррозионная стойкость композиции нитинол-тантал исследовалась в разбавленных (5%) минеральных кислотах: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 0.9%-м растворе NaCl. Для беспористых покрытий тантала коррозия во всех испытуемых средах отсутствовала. Значения скорости коррозии в минеральных кислотах образцов с пористостью покрытий 0.003-0.004% были на порядок меньше, чем скорость коррозии нитинола. В 0.9%-м растворе NaCl в течение 50 ч при температуре 298 К скорость коррозии всех материалов была пренебрежительно мала.

## Литература

1. Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeck. Critical overview of nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 4. P. 447-467.
2. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
3. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989. 456 с.
4. Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977. 240 с.
5. Балихин В.С. Электролитическое осаждение защитных танталовых покрытий // *Защита металлов*. 1974. Т. 10, № 4. С. 459-460.
6. Taxil P., Mahenc J. The preparation of corrosion-resistant layers by the electrolytic deposition of tantalum on nickel and stainless steel // *Corros. Sci.* 1981. Vol. 1. P. 31-40.
7. Niobium plating processes in alkali chloride melts / B. Gillesberg, J.H. Barner, N.J. Bjerrum, F. Lantelme // *J. Appl. Electrochem.* 1999. Vol. 29. P. 939-949.
8. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
9. Electrochemical Transient Techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts / S.A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato, M. Gaune-Escard // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 2463-2470.
10. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Kinetics of electrode processes and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts // *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 595. P. 11-22.
11. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36, № 4. P. 706-723.
12. Konstantinov V.I., Polyakov E.G., Stangrit P.T. Cathodic electrolysis of chloride-fluoride and oxyfluoride-chloride melts of tantalum // *Electrochim. Acta*. 1978. Vol. 23. P. 713-716.
13. Кузнецов С.А. Особенности и закономерности электровосстановления комплексов тугоплавких металлов в солевых расплавах // *Электрохимия*. 1993. Т. 29, № 11. С. 1326-1332.
14. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Беляевский А.Т. Электрохимическое получение покрытий боридов тантала в солевых расплавах // *ЖПХ*. 1994. Т. 67, № 7. С. 1093-1099.
15. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcik sehen kathoden Strahe-polarographie // *Z. für Electrochem.* 1955. Bd. 59. S. 494-503.
16. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957. 509 с.
17. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
18. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
19. Erhardt R.A. Acid gold plating // *Tech. Proc. Amer. Electroplat. Soc.* 1960. Vol. 47. P. 78-82.

## Сведения об авторах

**Маренкова Екатерина Александровна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, marenkova1911@gmail.com

**Кузнецов Сергей Александрович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

**Marenkova Ekaterina Aleksandrovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the  
RAS, Apatity, Russia, marenkova1911@gmail.com

**Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

УДК 544.654

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ИРИДИЯ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

**А.О. Никитина<sup>1</sup>, А.В. Исаков<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1</sup>, А.П. Аписаров<sup>1</sup>, В.Н. Бутрим<sup>2</sup>, А.Н. Тимофеев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Композит», Королев, Россия

### Аннотация

Металлы платиновой группы, в частности иридий, представляют большой интерес как катализаторы реакций горения. Выявлены условия и синтезированы мелкодисперсные порошки иридия с удельной поверхностью до 15-16 м<sup>2</sup>/г. Исследована зависимость структуры и морфологии полученного осадка от значений плотностей тока при температуре 700°C. Установлено, что зависимости удельной поверхности и размера поперечного сечения частиц иридия от соотношения катодной и анодной плотностей тока носят экстремальный характер.

### Ключевые слова:

электролиз, расплавы, хлориды щелочных металлов, иридий, порошок.

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF IRIIDIUM POWDERS WITH HIGH SPECIFIC SURFACE IN CHLORIDE MELTS

**A.O. Nikitina<sup>1</sup>, A.V. Isakov<sup>1</sup>, Yu.P. Zaykov<sup>1</sup>, A.P. Apisarov<sup>1</sup>, V.N. Butrim<sup>2</sup>, A.N. Timofeev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>JSC «Composit», Korolev, Russia

### Abstract

The platinum group metals, particularly the iridium, are very interesting as catalysts for the combustion reactions. Appropriate conditions were revealed and iridium fine powders with high specific area up to 15-16 m<sup>2</sup>/g, were synthesized. The dependence of resulting precipitate structure and morphology from the current density at temperature of 700°C, was investigated. It was found that the dependences of the specific surface area and cross-section iridium particle size from the ratio of anode and cathode current densities, are extreme.

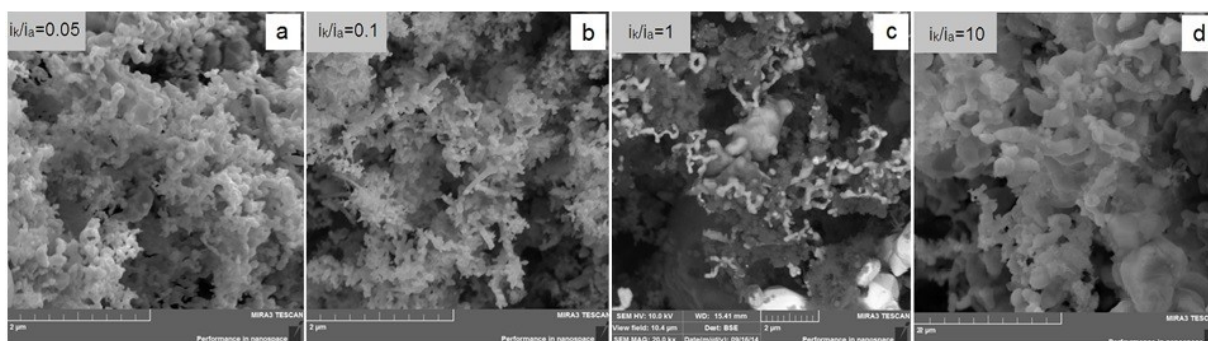
### Keywords:

electrolysis, melts, alkali metal chlorides, iridium, powder.

Благородные металлы находят широкое применение в самых разных отраслях промышленности благодаря своим свойствам. Они обладают значительной стойкостью к окислению, в том числе и при повышенных температурах, высокой прочностью и применяются в качестве катализаторов разнообразных химических реакций [1]. Так как каталитическая активность материала напрямую зависит от площади его поверхности, при изготовлении катализаторов исследователи заинтересованы в максимальном ее увеличении.

Катализаторы из цельнометаллического иридия предоставляют большие перспективы для работы в условиях сильных вибрационных воздействий в окислительной среде при температурах от 1600 до 2200°C [2]. При этом его можно получать электролитическим способом, который не требует значительных материальных затрат и сложного оборудования. Электрохимическая технология позволяет получать металлические порошки определенного состава с заданной удельной поверхностью.

В данной работе нами был исследован электрохимический процесс восстановления ионов иридия в расплаве солевой эвтектики NaCl-KCl в условиях, позволяющих контролировать гранулометрический состав осадка. Объемным восстановлением нами были получены наноразмерные иридиевые порошки со средним значением удельной поверхности около 15 м<sup>2</sup>/г. Микрофотографии полученных осадков представлены на рисунке. Параметры процессов осаждения и результаты измерения удельной поверхности приведены в таблице.



Данные электронной микроскопии иридиевых порошков при соотношении катодной и анодной плотностей тока:

a – 0.05 (режим 1, табл.); b – 0.1 (режим 2, табл.); c – 1 (режим 3, табл.); d – 10 (режим 5, табл.)

#### Параметры получения Ir-порошка при температуре 700 °С

№ режима	$i_k/i_a$	$i_k$ , A/cm <sup>2</sup>	$i_a$ , A/cm <sup>2</sup>	I, A	U, В	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр дендрита, нм
1	0.05	0.005	0.10	0.6	2.0-1.5	14.0±0.4	64±10
2	0.1	0.005	0.05	0.3	2.0-1.6	16.5±0.5	52±10
3	1	0.1	0.10	0.5	4.1-3.7	16.8±0.5	51±20
4	5	0.5	0.10	1.0	4.9-3.8	6.4±0.2	168±10
5	10	0.5	0.05	0.2	4.0-3.4	5.5±0.2	260±20

В процессе электролиза происходило растворение иридиевого анода с переходом в расплав ионов трехвалентного иридия Ir<sup>3+</sup>. В то же время в области катода, выполненного из жаропрочной стали, протекал восстановительный процесс. Раствор щелочного металла в собственной соли обладает восстановительной способностью, и, таким образом, натрий, восстанавливаясь на катоде, растворяется в расплаве и создает потенциал среды, достаточный для восстановления ионов иридия до металла [3].

В качестве параметров, регулирующих структуру и морфологию полученных осадков, были выбраны катодная и анодная плотности тока и их соотношение ( $i_k/i_a$ ). Можно проследить зависимость удельной поверхности иридиевого порошка от изменения соотношения  $i_k/i_a$ . Увеличение  $i_k/i_a$  от 0.05 до 1 приводит к снижению среднего размера дендритов и увеличению удельной поверхности; а дальнейшее повышение от 1 до 10 ведет к увеличению размера частиц и удельная поверхность снижается. Оптимальное соотношение  $i_k/i_a$ , равное 1, позволяет получить иридиевые порошки с удельной поверхностью до 16.8 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, выявлен энергетически эффективный и экологически безопасный способ получения однофазных иридиевых порошков с высокой удельной поверхностью.

#### Литература

- Laminar iridium coating produced by pulse current electrodeposition from chloride molten salt / L. Zhu, Sh. Bai, H. Zhang, Yi. Ye // Applied Surface Science. 2013. № 282. P. 820-825.
- Performance and deactivation of Ir-based catalyst during hydroxylammonium nitrate catalytic decomposition / R. Amrousse, T. Katsumi, Yo. Niboshi, N. Azuma, Ah. Bachar, K. Hori // Applied Catalysis A: General 452. 2013. P. 64-68.
- Saltykova N.A., Portnyagin O.V. Electrodeposition of Ir-Ru alloys from chloride melts: steady-state potentials and cathodic processes // Russian Journal of Electrochemistry. 2000. Vol. 36, № 7. P. 784-788.

#### Сведения об авторах

**Никитина Анна Олеговна,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, nikusa28@mail.ru

**Исаков Андрей Владимирович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, ihte\_uran@mail.ru

**Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, zaikov@ihte.uran.ru

**Аписаров Алексей Петрович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, aap@ihte.uran.ru

**Бутрим Виктор Николаевич,**

д.т.н., ОАО «Композит», г.Королев, Россия, info@kompozit-mv.ru

**Тимофеев Анатолий Николаевич,**

д.т.н., ОАО «Композит», г.Королев, Россия, info@kompozit-mv.ru

**Nikitina Anna Olegovna,**

Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, nikusa28@mail.ru

**Isakov Andrey Vladimirovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, ihte\_uran@mail.ru

**Zaykov Yurii Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, zaikov@ihte.uran.ru

**Apisarov Alexei Petrovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, aap@ihte.uran.ru

**Butrim Viktor Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Engineering), JSC «Composit», Korolev, Russia, info@kompozit-mv.ru

**Timofeev Anatoliy Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Engineering), JSC «Composit», Korolev, Russia, info@kompozit-mv.ru

УДК 544.653.1-3

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ И АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И РАСТВОРЕНИИ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР Al-Sc В РАСПЛАВЕ KF-AIF<sub>3</sub>**

**А.Ю. Николаев<sup>1,2</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

### **Аннотация**

Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследовано электрохимическое поведение алюминия и скандия в расплаве KF-AIF<sub>3</sub> с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub> при катодном получении и анодном растворении алюмо-скандиевых сплавов. Исследована возможность получения алюмо-скандиевых лигатурных сплавов в расплаве KF-AIF<sub>3</sub> при температурах 700-750°С. В зависимости от способа (химический, электрохимический) и условий синтеза показана возможность получения интерметаллидных соединений Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>2</sub>Sc и алюмо-скандиевых сплавов с содержанием скандия до 5-6 мас. %.

### **Ключевые слова:**

скандий, алюминий, сплавообразование, KF-AIF<sub>3</sub>, вольтамперометрия, хронопотенциометрия.

## **ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SCANDIUM AND ALUMINUM AT THE FORMATION AND DISSOLUTION OF Al-Sc ALLOYS AND MASTER ALLOYS IN THE KF-AIF<sub>3</sub> MELT**

**A. Yu. Nikolaev<sup>1,2</sup>, A. V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

### **Abstract**

Electrochemical behavior of aluminum and scandium in the KF-AIF<sub>3</sub> melt with additions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ScF<sub>3</sub> during the course of cathodic formation and anodic dissolution, has been studied. The possibility of Al-Sc master alloys to be synthesized from KF-AIF<sub>3</sub> melt in the temperature range 700-750°C has also been investigated. With different methods of synthesis applied, intermetallic compounds Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>2</sub>Sc and Al-Sc alloys with scandium content up to 5-6 wt% can be obtained under different conditions.

### **Keywords:**

scandium, aluminum, alloying, KF-AIF<sub>3</sub>, voltammetry, chronopotentiometry.

### **Введение**

С развитием передовых технологий, роботостроения и аэрокосмической промышленности растет спрос на алюмо-скандиевые (Al-Sc) сплавы [1]. Высокая себестоимость производимого Al-Sc сплава не позволяет в больших объемах использовать его в автомобилестроении. Обусловлено это тем, что в настоящее время сплав Al-Sc получают алюмотермическим восстановлением относительно дорогого фторида скандия под слоем солевого флюса при 900°С [2]. В качестве сырья используются также алюминий высокой чистоты, получаемый электролизом криолит-глиноземного расплава. Таким образом, стоимость получения и транспортировки алюминия и фторида скандия включаются в себестоимость производимого Al-Sc-сплава



С экономической точки зрения получение Al-Sc-сплава непосредственно на действующем алюминиевом электролизере с использованием более дешевого  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  представляется выгодным, поскольку исключает охлаждение, транспортировку и нагрев алюминия, при этом осуществляется в одном реакторе.

Значительная часть научно-практических исследований была направлена на исследование и разработку способа получения Al-Sc сплава, который можно реализовать в рамках действующей технологии электролитического получения алюминия [3, 4]. Однако и данная технология обладает рядом существенных недостатков, среди которых высокая температура (950-960°C), низкая степень извлечения скандия, наличие вредных газообразных продуктов, высокие энерго- и ресурсозатраты.

В качестве альтернативных способов получения Al-Sc-сплавов были предложены: электролитическое разложение  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  с использованием жидкого алюминиевого катода в расплавах  $\text{LiF-ScF}_3\text{-ScCl}_3$  при 750-850°C [5],  $\text{KF-AlF}_3$  при 750°C [6, 7],  $\text{CaCl}_2$  при 850°C [8]; электролиз расплава  $\text{KCl-LiCl}$  с добавками  $\text{ScCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  при 450-500°C [9]; прямое электро-деокисление оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 700°C [10]; инъекция порошковой смеси фторидов и оксидов Na, K, Ca, Al, Sc инертным газом в расплавленный алюминий [11]. Благодаря низкой склонности к гидролизу и относительной доступности, наиболее перспективным из перечисленных способов является получение Al-Sc-сплавов в расплавах на основе системы  $\text{KF-AlF}_3$  при 700-750°C, предложенных в качестве легкоплавкого электролита для получения алюминия [12]. Данные относительно электрохимического поведения алюминия и скандия при синтезе Al-Sc в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  при 750°C, представленные в работах [6, 7], противоречивы и ограничены.

Исходя из выше изложенного можно сделать вывод, что поиск способов получения как чистого скандия, так и скандий-содержащих сплавов (в частности, Al-Sc-сплава) является актуальным.

Цель данной работы – исследование особенностей электрохимического поведения скандия и алюминия при катодном электроосаждении и анодном растворении Al-Sc-сплавов в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  при 750°C.

### Эксперимент

Исследуемые расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей и оксидов:  $\text{KF}$  (рекристаллизованный из  $\text{KF}\cdot\text{HF}$ ),  $\text{AlF}_3$  (ХЧ) – ОАО «Вектон»;  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ХЧ) – ООО «Интермикс-Мет»;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Ачинский глиноземный комбинат, ОК «РУСАЛ»). Для удаления электроположительных по отношению к алюминию примесей готовый расплав подвергали потенциостатическому электролизу при разности потенциалов  $-1.2$  В между графитовым катодом и  $\text{CO/CO}_2$ -электродом сравнения [13] в течение 2 ч.

Эксперименты проводили в ячейке из плотного графита или стеклогуглерода на воздухе в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$ -1 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$  мол/мол) при 750°C (рис.1) с добавками  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{ScF}_3$ . Противозлектродом служил тигель ячейки **CE**, рабочим электродом **WE** – стеклогуглеродные стержни (СУ2000). В качестве электрода сравнения использовали  $\text{CO/CO}_2$ -электрод **RE** [13]. Электрохимические измерения проводили при помощи PGSTAT AutoLAB в среде ПО NOVA 1.11 (Eco Chemie, Netherlands) методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Для определения и последующей компенсации омического падения напряжения в измерительной цепи использовали методы I-Interrupt и FRA.

Синтез сплавов Al-Sc проводили в корундовом тигле на воздухе алюмотермическим (без электролиза) и электролитическим способом при 750°C (рис.1). Алюминий **Al** и расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  доводили до плавления, после чего в расплав добавляли 1, 2, 4, 6 мас. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . В ходе синтеза алюминий перемешивали графитовой мешалкой **C** со скоростью 100 об/мин, которая одновременно выполняла роль токоподвода к жидкому алюминиевому катоду **Al**. Анодом **A** служил цилиндр из плотного графита. Электролитически сплавы Al-Sc получали в гальваностатическом режиме при катодных плотностях тока  $1 \text{ A/cm}^2$ , используя источник постоянного тока PSW7 30-72 (GW Instek, Taiwan). Состав и структуру полученных сплавов определяли химическим (ICP) и микрорентгеноструктурным (SEM EDX) анализами с использованием оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo «Thermo scientific» и сканирующего электронного микроскопа JMS-5900LV с микроанализаторами INCA Energy 200 и INCA Wave 250 (JEOL, UK).

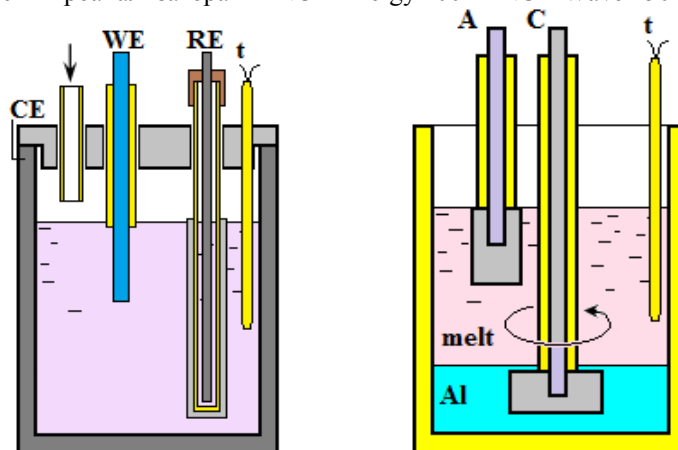


Рис.1. Схемы экспериментальных ячейки для электрохимических измерений (слева) и синтеза алюмо-скандиевых лигатурных сплавов (справа)

## Результаты и обсуждение

На вольтамперограмме, полученной в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеется катодный пик в области потенциалов  $-1.3$  В, связанный с разрядом алюминийсодержащих ионов и волной совместного выделения алюминия и калия при потенциалах отрицательнее значения  $-1.5$  В (рис.2). Несмотря на то что термодинамический потенциал выделения калия составляет  $-2.1$  В, результаты дополнительного потенциостатического электролиза при потенциале  $-1.5$  В подтверждают факт совместного выделения алюминия и калия.

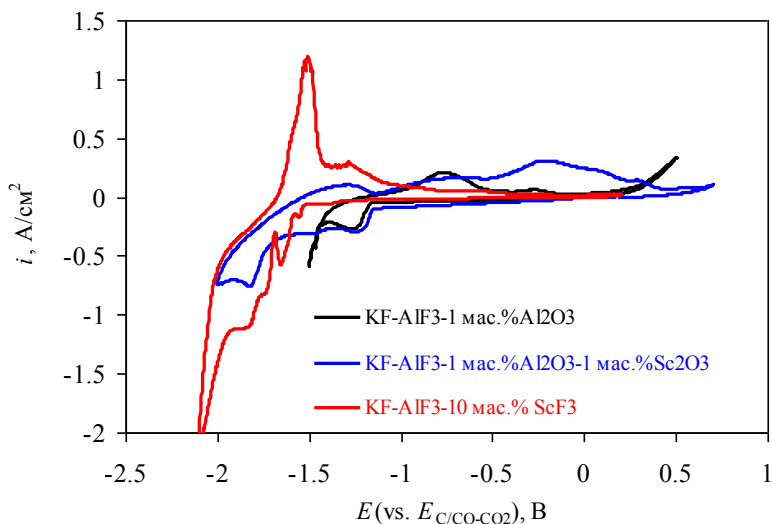


Рис.2. Вольтамперограммы, полученные на стеклоглереде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{ScF}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала  $0.1$  В/с

При добавлении в расплав  $1$  мас. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на вольтамперограмме появляются катодные пики при потенциалах около  $-1.45$  и  $-1.85$  В, которые могут быть связаны с совместным выделением алюминия и скандия. Волна выделения калия смещается в область потенциалов отрицательнее  $-1.9$  В. При замене доли  $\text{AlF}_3$  на  $10$  мас. %  $\text{ScF}_3$  на катодной ветви вольтамперограммы имеется  $4-5$  пиков, при этом общий катодный ток растет. По-видимому, пики связаны с осаждением алюминия на стеклоглереде, соосаждением алюминия и скандия, осаждением скандия на поверхности стеклоглереда, частично или полностью занятой сплавом  $\text{Al-Sc}$ . При потенциалах отрицательнее  $-2$  В начинается выделение калия.

В целом наличие пиков выделения алюминия и скандия указывает на наличие диффузионных затруднений при осаждении и растворении  $\text{Al-Sc}$ -сплавов. Анодные пики на вольтамперограммах характеризуют растворение образующихся  $\text{Al-Sc}$ -сплавов. Невоспроизводимость их обусловлена разным количеством пропущенного электричества.

Для выявления особенностей формирования и растворения образующихся  $\text{Al-Sc}$ -сплавов на стеклоглереде были также получены хронопотенциометрические зависимости. На представленных кривых изменения потенциала стеклоглереда в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  ( $1$  мас. %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во времени при включении катодного тока (рис.3) имеются четкие перегибы, которые связаны с диффузионными затруднениями по доставке разряжающихся на катод в первую очередь ионов  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  при потенциале отрицательнее  $-1.25$  В. Резкий спад потенциала при отключении тока от значений  $-1.55\dots-1.20$  В начинается спустя  $8-10$  с.

При добавлении  $1$  мас. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  схожие величины переходного времени разряда алюминий- и скандийсодержащих ионов достигаются при повышении импульсов катодного тока примерно в  $2$  раза. Аналогично резкий спад потенциала от значений  $-1.80\dots-1.25$  В происходит спустя  $8-10$  с после отключения тока.

В отдельных экспериментах были получены кривые изменения потенциала стеклоглереда при отключении тока после потенциостатического электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-ScF}_3$  длительностью от  $30$  до  $120$  с при разных потенциалах. На представленных зависимостях (рис.4) можно отметить длительный ( $80-280$  с в зависимости от потенциала и длительности электролиза) спад потенциала, указывающий на растворение образовавшегося массивного осадка. На некоторых кривых можно отметить ступенчатый спад потенциала ( $2-3$  ступени), указывающий на растворение разных по составу интерметаллидных соединений. Для более четкого определения потенциалов интерметаллидных соединений потребуются дополнительные исследования.

В заключении работы было исследовано влияние способа (химический, электрохимический) и параметров синтеза (перемешивание алюминия, содержание  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от  $1$  до  $6$  мас. %, катодная плотность тока от  $0.1$  до  $0.5$   $\text{A/cm}^2$ , длительность синтеза от  $30$  до  $120$  мин, температура  $700-750^\circ\text{C}$ ) на содержание и распределение скандия в лигатурных сплавах  $\text{Al-Sc}$  в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Получены интерметаллидные соединения  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_2\text{Sc}$  и лигатурные  $\text{Al-Sc}$ -сплавы с содержанием скандия до  $5-6$  мас. % (в виде твердого раствора скандия в алюминии или в виде раствора интерметаллидных соединений в твердом растворе  $\text{Al-Sc}$ ). Примеры микрофотографий полученных сплавов представлены на рис.5.

Было показано, что наибольшее влияние на содержание скандия оказывает заданная концентрация  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в расплаве, при этом восстановление скандийсодержащего соединения алюминием протекает практически полностью за 30-60 мин. Электролиз с катодной плотностью тока от 0.1 до 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$  приводит к незначительному (5-12%) повышению доли извлечения скандия.

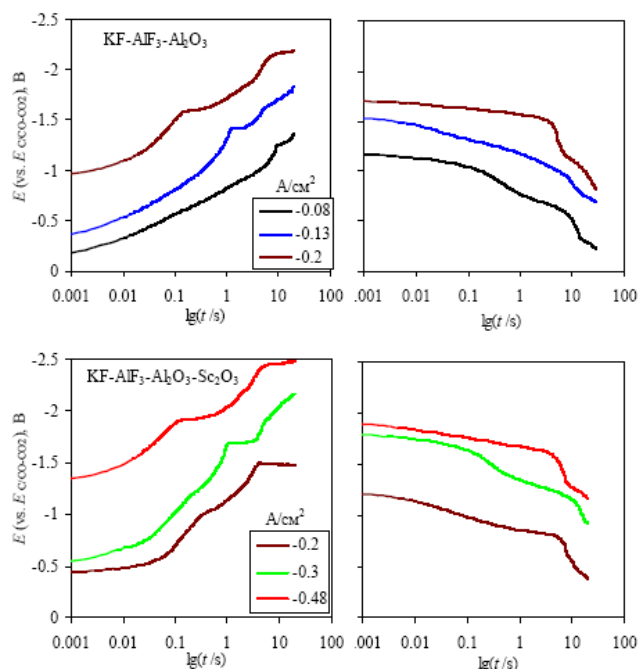


Рис.3. Хронопотенциограммы, полученные на стеклогуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$  и импульсах катодного тока разной величины

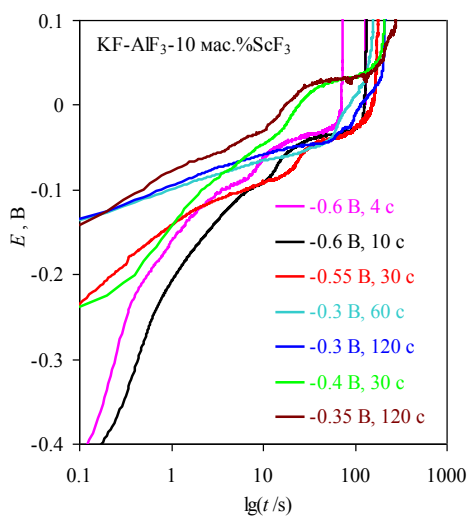


Рис.4. Зависимости изменения потенциала стеклогуглерода после потенциостатического электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3$ - (10 мас. %)  $\text{ScF}_3$  от потенциала и длительности электролиза (пересчитаны относительно алюминия)

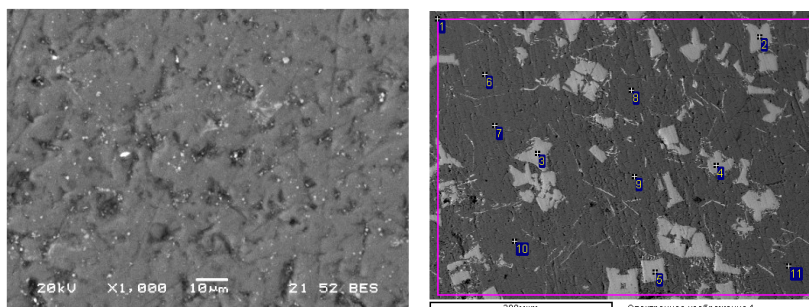


Рис.5. Микрофотографии  $\text{Al-Sc}$ -сплавов с содержанием скандия 0.45 (слева) и 5.8 (справа) мас. % (слева), полученных в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавкой 1 и 6 мас. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  соответственно. Катодная плотность тока  $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$

## Заключение

Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследовано электрохимическое поведение алюминия и скандия в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{ScF}_3$  при катодном получении и анодном растворении Al-Sc-сплавов. Показано, что алюминий- и скандийсодержащие ионы разряжаются на стеклоуглеродном катоде с образованием нескольких интерметаллидных соединений. Растворение сплавов также сопровождается длительным и ступенчатым спадом потенциала стеклоуглерода в случае использования расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-ScF}_3$ . Сделано предположение, что это связано с растворением твердых интерметаллидных Al-Sc-соединений.

Исследована возможность получения лигатурных сплавов Al-Sc в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  при 700-750°C. В зависимости от способа и условий синтеза показана возможность получения интерметаллидных соединений  $\text{Al}_3\text{Sc}$ ,  $\text{Al}_2\text{Sc}$  и Al-Sc сплавов с содержанием скандия до 5-6 мас. %. Показано, что наибольшее влияние на содержание скандия в них оказывает заданное содержание  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в расплаве.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии №14.607.21.0042 от 21.08.2014; IN RFMEFI60714X0042). Авторы благодарят сотрудников лаборатории ФХМА ИВТЭ УрО РАН Молчанову Н.Г., Панкратова А.А. за выполнение анализов.

## Литература

1. Royset, J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // Int. Materials Reviews. 2005. Vol. 50. P. 19-44
2. Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95-98.
3. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 43-46.
4. Lab scale synthesis of Al-Sc alloys in  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  melt / Yu. Zaikov, O. Tkacheva, A. Suzdaltsev, A. Kataev, Yu. Shtefanuyk, V. Pingin, D. Vinogradov // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1088. P. 213-216.
5. Preparation of Al-Sc alloys by molten salts electrolysis / Sh. Yang, B. Gao, Zh. Wang, Zh. Shi, Y. Ban, H. Kan, X. Cao, Zh. Qiu // Innovations in Metallurgy (TMS Annual Meeting). 2007. P. 54-59.
6. Preparing aluminium-scandium inter-alloys during reduction process in  $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  melts / Q. Liu, J. Xue, J. Zhu, Ch. Guan // Light metals. 2012. P. 685-689.
7. Processing Al-Sc alloys at liquid aluminum cathode in  $\text{KF-AlF}_3$  molten salt / Q. Liu, J. Xue, J. Zhu, Y. Qian, L. Feng // ECS Transactions. 2012. Vol. 50, № 11. P. 483-489.
8. Electrochemical production of Al-Sc alloy in  $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  molten salt / M. Harata, K. Yasuda, H. Yakushiji, T.H. Okabe // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 474. P. 124-130.
9. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl. Determination of thermodynamic properties / Y. Castrillejo, A. Vega, M. Vega, P. Hernandez, J.A. Rodriguez, E. Barrado // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 118. P. 58-66.
10. Preparation of  $\text{Al}_3\text{Sc}$  intermetallic compound by FFC method / X. Liao, H. Xie, Y. Zhai, Y. Zhang // J. Materials Science and Technology. 2009. Vol. 25. P. 717-720.
11. Получение алюминий-скандиевых сплавов методом инъекции технологических порошков в расплав / Б.В. Овсянников, С.П. Яценко, П.А. Варченя, В.М. Скачков // Технология металлов. 2011. № 5. С. 23-29.
12. Liquidus temperature of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov // Light Metals. 2010. P. 395-398.
13. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700-960°C // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 12. С. 1251-1263.

## Сведения об авторах

### Николаев Андрей Юрьевич,

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, nau\_81@mail.ru

### Суздальцев Андрей Викторович,

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, suzdaltsev\_av@mail.ru

### Зайков Юрий Павлович,

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

### Nikolaev Andrey Yurievich,

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS: Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, nau\_81@mail.ru

### Suzdaltsev Andrey Victorovich,

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, suzdaltsev\_av@mail.ru

### Zaikov Yurii Pavlovich,

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS; Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ $Ba^{2+}$ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ $Nb(V)/Nb(IV)$ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.В. Попова, С.А. Кузнецов

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

### Аннотация

Определены стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) для редокс-пары  $Nb(V)/Nb(IV)$  в хлоридно-фторидных расплавах  $NaCl-KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  и  $KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  на стеклоуглеродном электроде в интервале температур 973-1198 К. Изучено влияние сильнополяризующего катиона  $Ba^{2+}$  на кинетику переноса заряда в данной редокс-паре. Установлено, что константы скорости переноса заряда возрастают при введении в исходные ниобийсодержащие расплавы катионов  $Ba^{2+}$  и с повышением температуры.

### Ключевые слова:

редокс-пара, хлоридно-фторидные расплавы, комплексы ниобия, циклическая вольтамперометрия, квазиобратимый процесс, вторая координационная сфера, стандартные константы скорости переноса заряда.

## INFLUENCE OF $Ba^{2+}$ CATIONS ON THE KINETICS OF CHARGE TRANSFER FOR THE REDOX COUPLE $Nb(V)/Nb(IV)$ IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS

A.V. Popova, S.A. Kuznetsov

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

### Abstract

Charge-transfer standard rate constants ( $k_s$ ) for  $Nb(V)/Nb(IV)$  redox couple in  $NaCl-KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  and  $KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  chloride-fluoride melts at glassy carbon electrode, were determined in the temperature range 973-1198 K. The effect of  $Ba^{2+}$  cations having a high ionic potential on the kinetics of charge transfer for the redox couple, was studied. It was found that  $k_s$  values in studied melts are increased after addition  $Ba^{2+}$  cations, as well as with increasing of the temperature.

### Keywords:

redox couple, chloride-fluoride melts, niobium complexes, cyclic voltammetry, quasi-reversible process, second coordination sphere, standard rate constants of charge transfer.

### Введение

Электрохимическое поведение ниобия в хлоридно-фторидных, а также во фторидных и оксофторидных расплавах достаточно хорошо исследовано [1-7]. В указанных работах изучалось также электроосаждение из расплавленных солей ниобиевых покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью в разнообразных агрессивных средах. Известно, что процесс электровосстановления комплексов  $Nb(V)$  до металла является двухстадийным [8, 9]:



Несмотря на многочисленные электрохимические исследования, проводимые в солевых расплавах, данные о стандартных константах скорости переноса заряда для редокс пар практически отсутствуют. Лишь в наших работах было исследовано влияние внешнесферных катионов на константы скорости процессов разряда комплексов тугоплавких металлов (Hf, Cr) [10, 11] и перезаряда для редокс-пар  $Eu(III)/Eu(II)$  [12],  $Sm(III)/Sm(II)$  и  $Yb(III)/Yb(II)$  [13] в расплавах галогенидов щелочных металлов.

В работах [7, 14] методом циклической вольтамперометрии определены стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) редокс-пары  $Nb(V)/Nb(IV)$  в расплавах  $NaCl-KCl$  (эквимольная смесь) –  $K_2NbF_7$ ,  $KCl - K_2NbF_7$ .

Целью настоящего исследования являлось определение  $k_s$  редокс-пары  $Nb(V)/Nb(IV)$  в расплавленных системах  $NaCl - KCl - K_2NbF_7 - BaCl_2$  и  $KCl - K_2NbF_7 - BaCl_2$  и изучение влияния сильнополяризующего катиона  $Ba^{2+}$  на кинетику переноса заряда в данной редокс-паре.

### Методика эксперимента

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 973-1198 К методом линейной и циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала  $v$  варьировали от 0.02 до 2.5 В с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовали тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же служил

вспомогательным электродом. Тигель помещали в герметичную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклогуглерода марки СУ-2000 диаметром 2 мм относительно квазиэлектрода сравнения из платины.

Хлориды щелочных металлов квалификации «ч.д.а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0.66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли аргоном и расплавляли электролит.

Фоновый солевой расплав помещали в тигель из стеклогуглерода, загружали в реторту, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления.

В качестве источника катионов бария использовали обезвоженный  $BaCl_2$ , просушенный при 160 С.

Гептафторониобат калия высокой чистоты был получен перекристаллизацией товарного продукта опытного цеха ИХТРЭМС КНЦ РАН из растворов плавиковой кислоты.

## Результаты и их обсуждение

На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что в изученных солевых расплавах до скорости поляризации  $0.75 \text{ В с}^{-1}$  процесс перезаряда для редокс-пары  $Nb(V)/Nb(IV)$  является обратимым, а в диапазоне изменения скорости потенциала  $0.75\text{-}2.0 \text{ В с}^{-1}$  становится квазиобратимым. Для расчета  $k_s$  был использован метод Николсона [15], который справедлив для квазиобратимых процессов.

Влияние концентрации  $BaCl_2$  на  $k_s$  редокс-пары  $Nb(V)/Nb(IV)$  в расплаве  $NaCl-KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  представлено на рис. 1. Подобная зависимость была получена и для расплава  $KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$ .

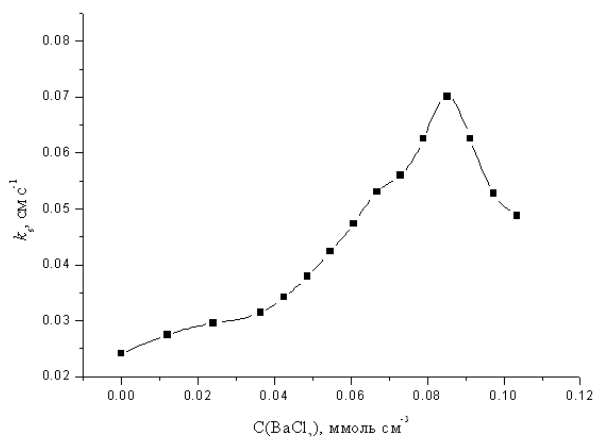


Рис. 1. Зависимость  $k_s$  от концентрации  $BaCl_2$  в расплаве  $NaCl-KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$ . Концентрация  $K_2NbF_7 - 0.091 \text{ ммоль см}^{-3}$ , температура – 973К, скорость поляризации –  $1.5 \text{ В с}^{-1}$

Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации в расплаве  $KCl-K_2NbF_7-BaCl_2$  представлена на рис. 2. Повышение температуры приводит к увеличению  $k_s$ , что может быть обусловлено снижением высоты потенциального барьера для процесса переноса электрона.

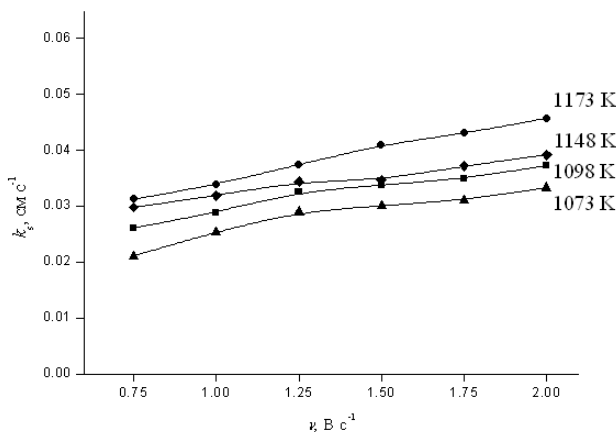


Рис. 2. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации на стеклогуглеродном электроде в расплаве  $KCl - K_2NbF_7 - BaCl_2$ . Концентрация  $K_2NbF_7 - 1.41 \cdot 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$ , концентрация  $BaCl_2 - 5.34 \cdot 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$

Поскольку ионный потенциал катионов бария значительно выше, чем у катионов щелочных металлов, то можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы бария во второй координационной сфере комплексов, что неизбежно отразится на изменении стандартных констант скорости переноса заряда.

На рисунке 3 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от скорости поляризации в солевых системах NaCl–KCl–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> (а) и KCl–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> (б) без и с добавкой в расплав соли бария (BaCl<sub>2</sub>). Из рис.3 видно, что введение в расплавы катионов Ba<sup>2+</sup> приводит к росту  $k_s$ , и это связано с усилением контрполяризующего эффекта при замене катионов щелочных металлов на катионы бария.

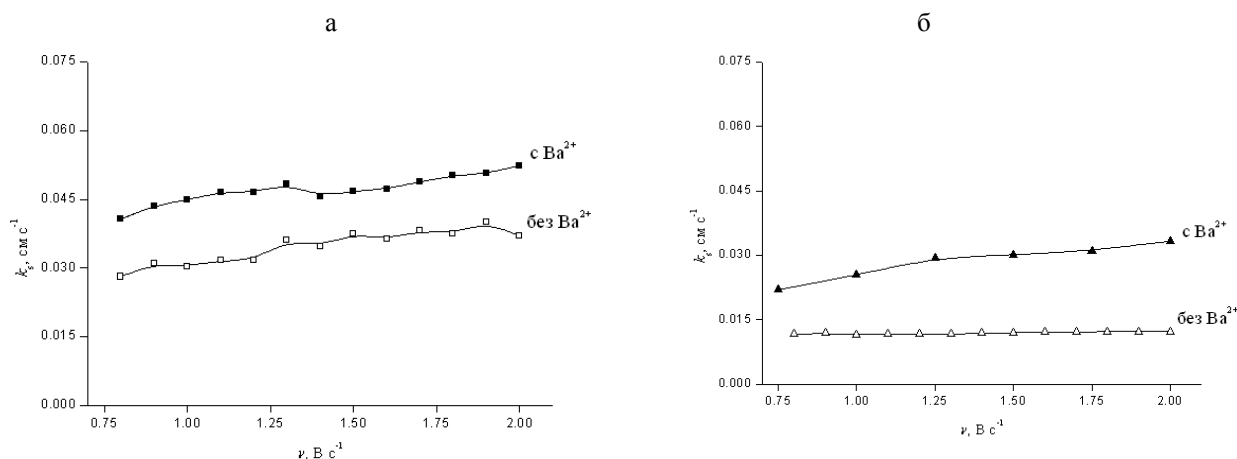


Рис.3. Зависимость  $k_s$  от скорости поляризации в расплавах а – NaCl – KCl–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>: концентрация K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> –  $8.30 \cdot 10^{-5}$  моль см<sup>-3</sup>, концентрация BaCl<sub>2</sub> –  $8.48 \cdot 10^{-5}$  моль см<sup>-3</sup>; б – KCl–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>: концентрация K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> –  $1.44 \cdot 10^{-4}$  моль см<sup>-3</sup>, концентрация BaCl<sub>2</sub> –  $5.44 \cdot 10^{-4}$  моль см<sup>-3</sup>. Температура – 1073 К

#### Литература

1. Электровосстановление оксифторидных комплексов ниобия на фоне расплава NaCl–KCl / С.А. Кузнецов, А.Л. Глаголевская, В.В. Гриневич, С.В. Кузнецова // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 259-265.
2. Chamelot P., Lafage B., Taxil P. Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 43, № 5-6. P. 607-616.
3. Oxidation-reduction processes in halide and oxohalide niobium containing melts. P. 1: Interaction of fluoride-chloride and oxofluoride-chloride Nb(V) melts with niobium oxides / V.V. Grinevitch, V.A. Reznichenko, M.S. Model, S.A. Kuznetsov, E.G. Polyakov, P.T. Stangrit P.T. // J. Appl. Electrochem. 1999. Vol. 29. P. 693-702.
4. Van V., Sylly A., Danek V. Mechanism and kinetics of niobium ion reduction in LiF–NaF–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> melts // Electrochem. Commun. 1999. Vol. 1. P. 354-359.
5. Electrochemical studies of the molten system K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>–Na<sub>2</sub>O–Nb–(LiF–NaF–KF)<sub>eut</sub> at 700°C / Chr. Rosenkilde, A. Vik, T. Ostvold, E. Christensen, N.J. Bjerrum // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, № 10. P. 3790-3800.
6. Structural and thermodynamic aspects of niobium deposition in the system LiF–KF– K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> / V. Danek, M. Chrenkova, D.K. Nguyen, V. Viet, A. Sylly, E. Polyakov, V. Kremenetsky // J. Mol. Liq. 2000. Vol. 88. P. 277-298.
7. Попова А.В., Кузнецов С.А. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в эквимольном NaCl–KCl // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 8. С. 992-997.
8. Chemla M., Grinevitch V.V. Propriétés électrochimiques des fluoroniobates en solution dans les chlorures alcalins fondus // Extrait du bulletin de la Société Chimique de France. 1973. № 3. P. 853-859.
9. Konstantinov V.I., Polyakov E.G., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride-fluoride and oxofluoride melts of niobium // Electrochim. Acta. 1981. Vol. 26. P. 445-448.
10. Кузнецов С.А. Особенности и закономерности электровосстановления комплексов тугоплавких металлов в солевых расплавах // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 11. С. 1326-1332.
11. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Influence of second coordination sphere on the kinetics of electrode reactions in molten salts // Z. Naturforsch. A: Phys. Sci. 2002. Vol. 57a. P. 85-88.
12. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Kinetics of electrode processes and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts // J. Electroanal. Chem. 2006. Vol. 595. P. 11-22.
13. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Electrochemistry and electrorefining of rare earth metals in chloride melts // Proc. of VII Intern. Symp. on Molten Salts, Chemistry and Technology (Toulouse, Univ. P. Sabatier). 2005. Vol. 2. P. 855-859.
14. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в хлоридно-фторидных расплавах: экспериментальные и расчетные методы / А.В. Попова, В.Г. Кременецкий, В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, О.В. Кременецкая, А.Д. Фофанов, С.А. Кузнецов // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 6. С. 714-722.
15. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, № 11. P. 1351-1355.

## *Сведения об авторах*

### **Попова Анна Викторовна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [popova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:popova@chemy.kolasc.net.ru)

### **Кузнецов Сергей Александрович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [kuznet@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kuznet@chemy.kolasc.net.ru)

### **Popova Anna Viktorovna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the RAS, Apatity, Russia, [popova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:popova@chemy.kolasc.net.ru)

### **Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KSC of the RAS, Apatity, Russia, [kuznet@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kuznet@chemy.kolasc.net.ru)

УДК 541.138

## **ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ IIА-ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ**

***Т.А. Роздяловская, Ю.С. Чекрышкин***

*Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия*

### **Аннотация**

Синтезированы оксид Mg и смесь оксидов Ca-Zn путем барботажки кислорода через расплавы  $MgCl_2-NaCl$ ,  $CaCl_2-ZnCl_2$ . Показано, что количество образующихся хлора и, соответственно, оксида магния зависит от температуры и концентрации хлорида магния в расплаве. Рассчитаны константы скорости реакции окисления хлорид-ионов для смесей  $MgCl_2-NaCl$  по хлору. Реакция окисления смеси хлоридов имеет нулевой порядок. Показано, что при разбавлении хлорида магния хлоридом натрия процесс окисления будет лимитироваться стадией диффузии на границе контакта газ – расплав. Выделены оксид Mg, смешанные оксиды Ca-Zn, определены дисперсность, химический состав.

### **Ключевые слова:**

*расплавы, получение тонкодисперсных оксидов.*

## **OBTAINING FINE DISPersed OXIDES OF METALS OF A SECOND GROUP OF THE PERIODIC SYSTEM IN MOLTEN CHLORIDES**

***Т.А. Rozdjalovskaya, Yu.S. Chekryshkin***

*Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia*

### **Abstract**

We synthesized Mg oxide and mixture of Ca-Zn oxides by bubbling oxygen through molten  $MgCl_2-NaCl$ ,  $CaCl_2-ZnCl_2$ . It is shown that the amount of chlorine formed and, accordingly, the magnesium oxide depends on the temperature and Mg chloride concentration in the melt. Reaction rates of chloride-ion oxidation for  $MgCl_2-NaCl$  mixtures were calculated, reaction order was found to be zeroth. It is shown that when diluted with sodium chloride, magnesium chloride oxidation process is limited by diffusion stage at the interface gas – melt. Mixed Ca-Zn oxides and individual Mg oxide were obtained and characterized (dispersity, chemical composition and specific surface area).

### **Keywords:**

*molten chlorides, fine dispersed oxides synthesis.*

В настоящее время наблюдается рост исследований в фундаментальных и прикладных областях науки, связанный с синтезом нанодисперсных оксидов металлов. Это связано, прежде всего, с развитием инструментальных и синтетических методов получения и исследования таких материалов, а также с перспективой их использования в катализе, микроэлектронике, материаловедении и других областях науки и техники. Оксиды металлов IIА группы Периодической системы – важные функциональные материалы, применяемые во многих областях науки и техники. Например, оксид цинка, будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, используется для производства компонентов полупроводниковых приборов,



датчиков, УФ-фильтров, солнечных батарей и т.д. Оксид магния в промышленности применяется для производства огнеупоров, цемента, очистки нефтепродуктов. Сверхлегкая окись магния применяется как абразив для очистки поверхностей в электронной промышленности. Оксид кальция используется в качестве связующего при производстве муллитокорундовой керамики и т.д.

Известные на сегодняшний момент методы получения наноразмерных оксидов – гидротермальный синтез, пиролиз аэрозолей, газофазное осаждение, плазмохимический синтез, химическое осаждение термически нестабильных соединений в растворах с дальнейшим их разложением. Следует отметить, что в литературе имеется мало работ, посвященных получению наночастиц оксидов в расплавленных средах. Описаны способы получения двойных (и более сложных) оксидов металлов в солевых расплавах за счет взаимодействия простых оксидов и (или) расплавленных кислородсодержащих солей-прекурсоров (нитратов, карбонатов и других нетермостойких солей) в расплавах бескислородных солей.

Оксид Mg и смесь оксидов Ca-Zn синтезировали путем барботажного окисления через расплавы  $MgCl_2-NaCl$ ,  $CaCl_2-ZnCl_2$ .

Методика эксперимента описана в [1]. Мольное соотношение хлоридов в смеси  $CaCl_2-ZnCl_2$  варьировали: 1:1, 1:2, 1:3. Содержание хлорида магния в смеси  $MgCl_2-NaCl$  равно 30, 50 и 56 мас. %. Выделение оксидов металлов из реакционной среды основывалось на различии в растворимости хлоридов и оксидов металлов в воде или спирте. Оксиды цинка и магния практически не растворимы в воде. Для выделения образовавшихся при окислении оксидов охлажденный до комнатной температуры плав растворяли в водно-этанольном растворе (1:1), во избежание образования смесей  $MgO-MgCl_2$ , подобных цементу Сореля, при нагревании с последующим центрифугированием и фильтрованием. Остаточное содержание  $Cl^-$  в воде определяли методом капиллярного электрофореза на приборе Agilent G1600 AX при температуре 20°C и напряжении 30 кВ. Затем порошки оксидов сушили при температуре 130°C и прокаливали при 300 и 650°C. Оксид кальция способен взаимодействовать с водой, что затрудняло процесс его выделения из реакционной смеси. Для выделения смеси оксидов цинка и кальция плав соответствующих хлоридов растворяли при нагревании в чистом этаноле. Далее центрифугировали и фильтровали. Смеси оксидов сушили при 110°C и прокаливали при температуре 650°C, а затем при 900°C.

Дисперсность порошков оксидов после выделения и прокаливания определяли на оптическом микроскопе Olympus BX51, при наличии в полученных порошках частиц размером менее 0.5 мкм образцы исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver Pro. Полученные оксиды были исследованы на электронном микроскопе Hitachi-3400 с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) с целью определения формы и размера частиц и их элементного состава. Фазовый состав в образцах полученных оксидов определяли методом РФА на приборе Shimadzu XRD 7000 с  $Cu-K\alpha$ -излучением, напряжение на трубке – 40 кВ, ток – 30 мА. Удельную поверхность, диаметр и объем пор определяли с помощью системы ASAP 2020 (Micromeritics, США). Содержание оксида цинка в смеси определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией. Источник излучения – лампа с полым катодом Zn при длине волны 213.8 нм.

**Смесь  $CaCl_2-ZnCl_2$ .** Смеси оксидов, синтезированные при разном мольном отношении хлоридов, были исследованы с помощью методов РФА, ЭДА и ААС. Содержание  $Zn^{2+}$  в смеси оксидов (мольное отношение хлоридов 1:1), определенное методом ААС, равно 148.1096 мг/л, что соответствует массовому содержанию оксида цинка в пробе равному 59.5 мас. %. Образец был прокален при 900 °C. Содержание  $Zn^{2+}$  в смеси оксидов (мольное отношение хлоридов 1:2), определенное методом ААС, равно 189,1819 мг/л (76.0 мас. % ZnO). РФА образцов показал наличие только оксидов цинка и кальция. Синтезированная смесь оксидов кальция и цинка (мольный состав хлоридов 1:3) исследована посредством РФА и ЭДА. Методом РФА в пробе образца были обнаружены карбонат кальция, гидроксид кальция, оксид цинка и  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Возможно, в процессе подготовки образца произошла адсорбция водяных паров и углекислого газа. На рис.1. представлены микрофотографии образцов смесей оксидов кальция и цинка при разном мольном составе хлоридов.

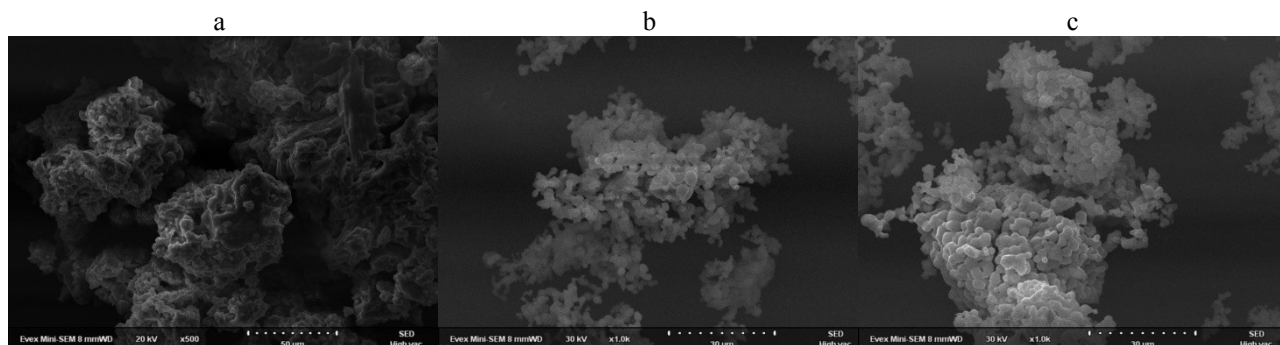


Рис.1. Микрофотография порошка смеси оксидов Ca-Zn (при мольном отношении хлоридов):  
a – 1:1; b – 1:2; c – 1:3

Определен средний размер кристаллического блока  $D$  (нм) в полученных оксидах кальция и цинка по уравнению Селякова – Шеррера [2]:  $D_{CaO} = 57$  нм;  $D_{ZnO} = 58$  нм. Удельная поверхность порошка смеси оксидов, полученного при окислении  $CaCl_2$ - $ZnCl_2$  (мол. отн. 1:1), определенная по БЭТ равна  $5.62$  м<sup>2</sup>/г, объем пор составил  $0.03$  см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор  $15$  нм. Размеры частиц оксидов Ca/Zn, определенные с помощью атомно-силового микроскопа, находятся в пределах  $70$ - $300$  нм (рис.2).

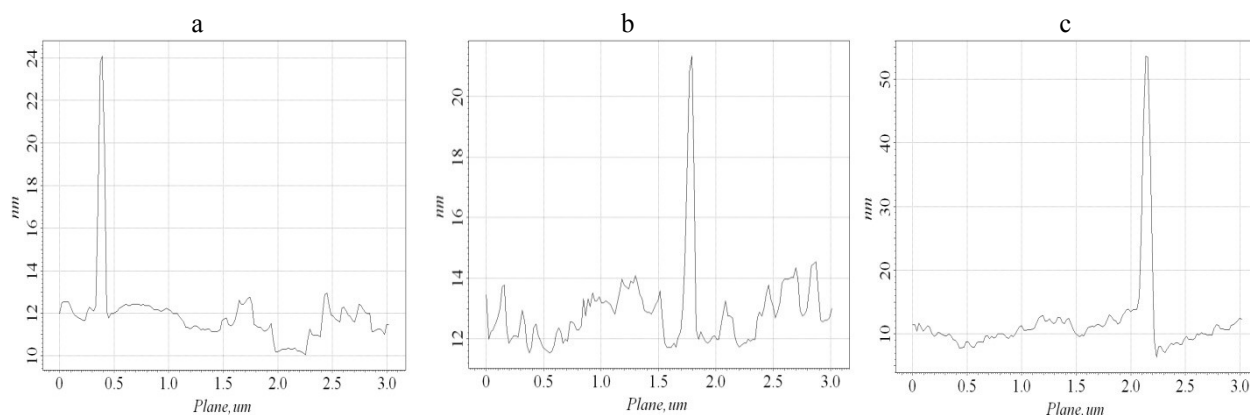


Рис.2. Минимальные размеры частиц смеси оксидов Ca-Zn (при мольном отношении хлоридов):  
a – 1:1; b – 1:2; c – 1:3

При взаимодействии расплавленной смеси хлоридов кальция и цинка с кислородом воздуха в газовую фазу выделяется молекулярный хлор. В табл.1 приведено общее количество хлора, выделившегося за 300 мин при барботаже кислорода.

**Таблица 1.** Количество хлора, выделившегося за 300 мин барботаже кислорода через расплав  $CaCl_2$  и  $CaCl_2$ - $ZnCl_2$ , и константы скорости реакции окисления хлорид-ионов

Состав расплава	Расход кислорода, л·ч <sup>-1</sup>	$T, ^\circ C$	$\nu_{Cl_2}$ , моль	$k_0 \cdot 10^7$ , моль·с <sup>-1</sup>
$CaCl_2$	5	780	0.00144	$1.02 \pm 0.06$
		800	0.00197	$1.43 \pm 0.15$
		825	0.00349	$2.44 \pm 0.29$
		850	0.00535	$3.14 \pm 0.24$
		875	0.00893	$6.26 \pm 0.37$
$CaCl_2$ - $ZnCl_2$ (1:1)	2.5	600	0.000075	–
$CaCl_2$ - $ZnCl_2$ (1:2)			0.000057	–
$CaCl_2$ - $ZnCl_2$ (1:3)			0.000053	–

Количество образующегося хлора увеличивается при увеличении содержания хлорида цинка в смеси, так как скорость реакции окисления индивидуального хлорида цинка выше. Ввиду малого количества выделяющегося хлора в условиях проведения экспериментов, при окислении смесей хлоридов кальция и цинка расчет кинетических параметров был затруднен. Установлено, что реакция окисления  $Cl^-$  протекает по нулевому порядку для чистого хлорида кальция (табл.1). Для смеси хлоридов кальция и цинка можно предположить, опираясь на анализ данных по окислению хлорид-ионов в смеси  $MgCl_2$ - $ZnCl_2$  [3], что и в случае смеси реакция окисления хлорид-ионов будет идти по нулевому порядку.

Соотношение оксидов  $CaO:ZnO$  в образце, полученном окислением исходных хлоридов (мол. отн. 1:1), определенное методом ААС, равно  $1.083$ , а для смеси оксидов кальция и цинка, выделенного из расплава хлоридов (мол. отн. 1:2) –  $2.182$  – чуть выше, но и скорость окисления индивидуального хлорида цинка выше.

**Смесь  $MgCl_2$ - $NaCl$ .** Реакцию окисления хлорид-ионов в расплавленных смесях  $MgCl_2$ - $NaCl$  исследовали при содержании хлорида магния 30, 50 и 56 мас. %, барботаже кислорода (5 л/ч) и заданной температуре. Показано, что количество образующихся хлора и, соответственно, оксида магния зависит от температуры и концентрации хлорида магния в расплаве, так как в условиях эксперимента  $NaCl$  не проявляет активность [1]. Константа скорости реакции образования хлора и оксида  $Mg$  описывается уравнением нулевого порядка. В табл.2 приведены константы скорости окисления хлорид-ионов в расплавах  $MgCl_2$  и смеси  $MgCl_2$ - $NaCl$ . Чем ниже содержание хлорида магния в смеси, тем меньше количество образующегося хлора по сравнению с индивидуальным  $MgCl_2$  и расплавом  $MgCl_2$ - $NaCl$  (эвт). Методом РФА установлено, что в образце порошка оксида, полученного в расплаве  $MgCl_2$ - $NaCl$  (эвт) при температуре  $805^\circ C$ , присутствует только оксид магния.

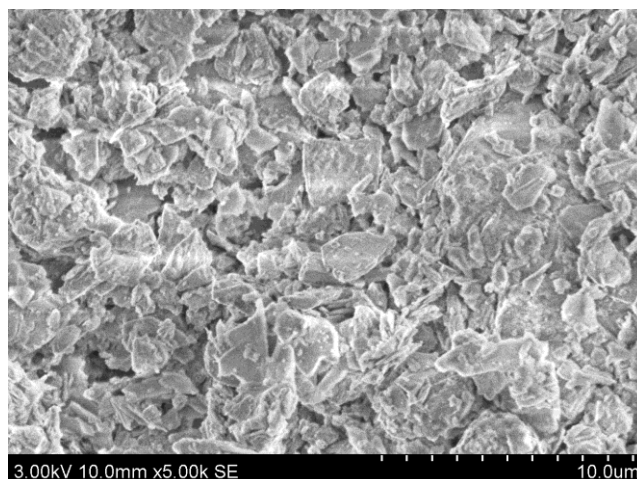
Размеры основной массы частиц  $MgO$  находятся в пределах  $2$ - $4$  мкм, кроме того в обоих образцах присутствуют частицы, размер которых меньше  $1$  мкм и превышает  $4$  мкм (рис.3). Широкий диапазон размеров частиц порошка объясняется длительностью проведения процесса и относительно высокой растворимостью

оксида магния в хлоридных расплавах, поэтому возможно укрупнение частиц в результате рекристаллизации. Средний размер кристаллитов оксида магния, определенный по формуле Селякова – Шеррера [2], составил 62 нм.

При окислении индивидуального хлорида магния реакция протекает с высокой скоростью. При разбавлении хлорида магния хлоридом натрия процесс окисления лимитируется стадией диффузии на границе контакта газ – расплав.

**Таблица 2.** Константы скорости реакции окисления  $\text{Cl}^-$  в расплавах  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$

Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^7, \text{ моль/с}$
$\text{MgCl}_2$ [4]	750	$34.38 \pm 4.84$
$\text{MgCl}_2(30 \text{ мас. \%})\text{-NaCl}$	805	$3.86 \pm 0.56$
$\text{MgCl}_2(50 \text{ мас. \%})\text{-NaCl}$	805	$5.51 \pm 0.90$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ мас. \%})\text{-NaCl}$ (эвт)	750	$4.13 \pm 0.64$
$\text{MgCl}_2(56 \text{ мас. \%})\text{-NaCl}$ (эвт)	805	$4.28 \pm 0.22$



*Рис.3. Микрофотография порошка  $\text{MgO}$*

На основании полученных результатов можно утверждать, что реакция окисления хлорид-ионов в расплавленных хлоридах представляет интерес для получения оксидов металлов. Данный метод позволяет получать как наноразмерные, так и более крупнокристаллические частицы оксидов. Соотношение образующихся оксидов Ca и Zn равно мольному соотношению исходных хлоридов, поэтому за счет изменения природы и количества хлоридов металлов можно прогнозировать и получать необходимые смеси оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-03-04139\_a.

### Литература

1. Окисление хлоридов цинка и бария кислородом с целью получения хлора и мелкодисперсного оксида цинка / Ю.С. Чекрышкин, А.Н. Чудинов, Т.А. Роздяловская, А.А. Федоров // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1355-1359.
2. Высокотемпературный электрохимический синтез тонких оксидных слоев и нанопорошков оксидов некоторых металлов / Л.А. Елшина, В.Я. Кудяков, В.Б. Малков, А.Н. Елшин // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 808-817.
3. Роздяловская Т.А., Чудинов А.Н., Чекрышкин Ю.С. Исследование реакции окисления хлорид-ионов в расплавленной системе  $\text{MgCl}_2\text{-ZnCl}_2$  // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 2. С. 48-55.
4. Окисление хлорид-ионов в расплавленных хлоридах щелочноземельных металлов, магния и цинка / Ю.С. Чекрышкин, А.Н. Чудинов, А.А. Федоров, Т.А. Роздяловская // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, № 11. С. 1523-1527.

### Сведения об авторах

**Роздяловская Татьяна Александровна,**

к.х.н, Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, rozdta@mail.ru

**Чекрышкин Юрий Сергеевич,**

д.х.н, Институт технической химии УрО РАН, г.Пермь, Россия, yu.s.chek@mail.ru

**Rozdyalovskaya Tatyana Aleksandrovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, rozdta@mail.ru

**Chekryshkin Yuri Sergeevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, yu.s.chek@mail.ru

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Ю.В. Свердлов<sup>1</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Рассмотрена возможность получения боридов алюминия методом применения высокотемпературного электрохимического синтеза из расплавленных солей. Обоснована зависимость состава катодного осадка от температуры, состава электролита и потенциалов восстановления бора и алюминия. Влияние температуры и потенциалов проиллюстрировано с помощью диаграмм равновесного электрохимического синтеза (EES).

### Ключевые слова:

теоретический расчет, электрохимический синтез, бориды, совместное восстановление, бор, алюминий.

## THEORETICAL ASPECTS OF ALUMINIUM BORIDES PRODUCTION VIA HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS FROM MOLTEN SALTS

Yu.V. Sverdlov<sup>1</sup>, A.V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, Yu.P. Zaikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

A possibility of aluminium borides to be obtained by high-temperature electrochemical synthesis has been considered. The composition of cathodic deposit is shown to depend on temperature, melt composition and B and Al reduction potentials. The effect of temperature and potentials is illustrated by equilibrium electrochemical synthesis (EES) diagrams.

### Keywords:

theoretical evaluation, electrochemical synthesis, borides, co-reduction, boron, aluminium.

### Введение

Высокотемпературный электрохимический синтез в расплавленных солях является перспективным методом получения различных тугоплавких соединений [1, 2]. Материалами, для получения которых может применяться высокотемпературный электрохимический синтез, могут стать бориды алюминия. Эти соединения обладают уникальным комплексом физико-химических, механических и электронных свойств, обуславливающих перспективы использования этих соединений в самых разных областях [3]. В настоящее время эти соединения получают методами алюмотермического восстановления соединений бора(III) либо прямым синтезом из элементов [3]. В обоих случаях синтез протекает при высоких температурах (1000-1500°C), а продукт оказывается загрязненным примесными фазами либо трудноудаляемыми шлаками. Применение высокотемпературного электрохимического синтеза для получения боридов алюминия позволит вести процесс в относительно простых условиях по сравнению с традиционно используемыми для этих целей методами получения. Кроме того, регулировкой параметров электрохимического синтеза можно добиться образования осадков с различной морфологией и гранулометрическим составом.

В данной работе при помощи термодинамического моделирования и использования диаграмм равновесного электрохимического синтеза (equilibrium electrochemical synthesis diagrams, EESD) было оценено влияние параметров электрохимического синтеза на состав и свойства катодных осадков, содержащих бориды алюминия. Помимо этого, на основе представлений о совместном осаждении элементов была произведена оценка влияния концентраций электроактивных компонентов в расплаве на химический состав катодных осадков.

### Метод диаграмм равновесного электрохимического синтеза

Диаграммы равновесного электрохимического синтеза (EES diagrams) являются удобным и наглядным инструментом, позволяющим проиллюстрировать зависимость состава продуктов электрохимического синтеза от условий проведения процесса – температуры и потенциалов осаждения – на основании термодинамических и электрохимических параметров образующихся бинарных соединений при допущении равновесного характера протекания электровосстановления обоих компонентов [2]. Диаграммы EES строят из зависимостей разности потенциалов осаждения компонентов осаждаемой фазы от температуры. Затем для выбранного интервала температур рассчитываются потенциалы осаждения образующихся в бинарной системе соединений и определяются области их существования. Расчет диаграммы EES для бинарной системы Al-B по схеме, предложенной в работе Al-B [4], выглядит следующим образом.

В системе Al-B образуются 2 основных соединения –  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$ . Потенциал осаждения каждого из них на инертном электроде рассчитывается по выражению [4]:

$$E_{Al_xB_y}^{synthesis} = E_B^{inert} + \frac{-\Delta_f G_{AlB_x}^0 + 3xF(E_{Al}^{inert} - E_B^{inert})}{(3+3x)F},$$

где  $\Delta_f G_{AlB_x}^0$  – стандартная энергия Гиббса образования борида из элементов ( $x = 2, 12$ ), Дж/моль;  $E_B^{inert}$  и  $E_{Al}^{inert}$  – равновесные потенциалы осаждения бора и алюминия на инертном электроде, В;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль.

Если осаждаемые компоненты взаимодействуют с материалом катодной подложки, образуя соединения, их потенциал рассчитывается:

$$E_{M_xC_y}^{synthesis} = E_m^{inert} - \frac{-\Delta G_{M_xC_y}^0}{xnF},$$

где  $\Delta G_{M_xC_y}^0$  – стандартная энергия Гиббса сплавообразования при взаимодействии материала катода и осаждаемого из расплава элемента, Дж/моль.

Используя приведенные в справочниках величины стандартной энергии Гиббса образования  $AlB_2$ ,  $AlB_{12}$  и  $B_4C$  [5], можно построить диаграмму EES системы Al-B в температурном интервале 700-1500 К для случаев использования как инертного, так и взаимодействующего углеродного электродов. Диаграмма EES для первого случая приведена на рис. 1.

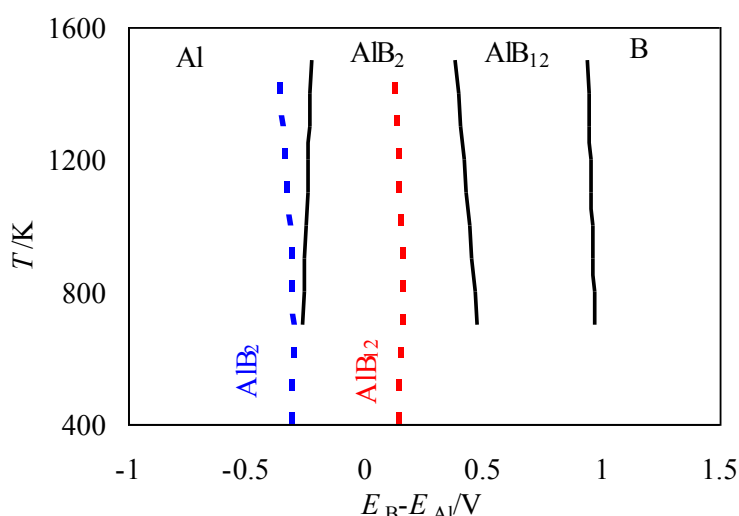


Рис. 1. Диаграмма равновесного электрохимического синтеза (EES) системы Al-B на инертном электроде

Как можно видеть из диаграммы, основным продуктом электролиза при разности потенциалов восстановления бора и алюминия 0.5-1.0 В должен быть додекаборид алюминия  $AlB_{12}$ . При уменьшении этой величины начинает образовываться  $AlB_2$ . При промежуточных значениях  $E_{Al}^{inert} - E_B^{inert}$  в катодном осадке будут присутствовать оба борида.

При использовании углеродного катода единственным компонентом боридной фазы оказывается  $AlB_2$ . Однако в связи с диффузионными ограничениями карбид бора образуется лишь в виде тонкого слоя на поверхности катода, после чего начинает осаждаться бор и система возвращается к описанному ранее состоянию.

Построенная по схеме работы [4] диаграмма EES является лишь оценочной, поскольку при расчетах не учитываются активности бора и алюминия в расплаве и в осаждаемых фазах. На рис.1 приведен пример диаграммы EES (пунктирные линии), рассчитанной с учетом активностей соединений бора и алюминия в расплаве, равными 0.9 и 0.1 относительных долей, соответственно. Видно, что для более точного описания процесса электролитического получения боридов алюминия путем построения диаграмм EES необходимым является экспериментальное определение активностей разряжающихся ионов в исследуемом расплаве.

### Оценка влияния концентраций электроактивных компонентов в расплаве на состав осадка при совместном электроосаждении

Потенциал электроосаждения элемента в условиях диффузионного контроля выражается в виде:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{zFDC_0/\delta} \right) = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_d} \right),$$

где  $z$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $D$  – коэффициент диффузии иона ( $cm^2/c$ );  $C_0$  – объемная концентрация электроактивного компонента, моль/ $m^3$ ;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, м;  $i_d$  – предельный диффузионный ток, А/ $m^2$  [6].

В случае совместного разряда ионов алюминия и бора следует принимать во внимание деполаризацию при образовании борида состава  $AlB_x$  ( $x = 2, 12$ ). Тогда потенциалы осаждения элементов можно будет записать следующим образом:

$$E_B = E_{0,B} + \frac{RT}{3F} \ln \left( 1 - \frac{i_B}{i_{d,B}} \right);$$

$$E_{Al} = E_{0,Al} + \frac{RT}{3F} \ln \left( 1 - \frac{i_{Al}}{i_{d,Al}} \right) + \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F}.$$

При совместном разряде в потенциостатическом режиме потенциалы уравниваются:

$$E_{0,B} + \frac{RT}{3F} \ln \left( 1 - \frac{i_B}{i_{d,B}} \right) = E_{0,Al} + \frac{RT}{3F} \ln \left( 1 - \frac{i_{Al}}{i_{d,Al}} \right) + \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F}.$$

Преобразуем это выражение в:

$$\frac{1 - \frac{i_{Al}}{i_{d,Al}}}{1 - \frac{i_B}{i_{d,B}}} = \exp \left[ \frac{3F}{RT} \left( E_{0,B} - E_{0,Al} - \frac{-\Delta_f G_{AlBx}^0}{(3+3x)F} \right) \right].$$

Доли бора и алюминия в катодном осадке будут определяться соотношением токов их осаждения. Величины предельных диффузионных токов осаждения Al и B зависят от концентраций соответствующих компонентов расплава. Экспериментально эти зависимости могут быть получены при исследовании электрохимического поведения бора и алюминия в выбранных электролитах методом стационарной катодной поляризации.

### Выводы

Электрохимический синтез в расплавленных солях может служить методом получения боридов алюминия.

На состав катодного осадка могут оказывать влияние такие факторы, как температура и концентрации (активности) электроактивных компонентов в расплаве.

Для определения условий получения продуктов требуемого состава необходимо всестороннее изучение электрохимического поведения бор- и алюминийсодержащих ионов в выбранных для синтеза расплавах.

### Литература

1. Kuznetsov S.A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. P. 1423-1429.
2. Картав Г., Кознетсов С.А. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts // Plasmas & Ions. 1999. Vol. 2. P. 45-56.
3. Бориды алюминия. АН УССР. Ин-т сверхтвердых материалов / П.С. Кислый, В.А. Неронов, Т.А. Прихна, Ю.А. Бевза. Киев: Наук. думка, 1990. 192 с.
4. Картав Г. Control of phases to be synthesised by electrochemical synthesis from molten salts: the ternary EES diagram for the Ti-Al-B system // Advances in Molten Salts – From Structural Aspects to Waste Processing / ed. by M. Gaune-Escard. N.Y.: Begell house inc., 1999. P. 249-259.
5. Термические константы веществ / отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. 1-10.
6. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008. 424 с.

### Сведения об авторах

#### Свердлов Юрий Владимович,

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, sverdlov-yu@yandex.ru

#### Суздальцев Андрей Викторович,

к.х.н, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, suzdaltsev\_av@mail.ru

#### Зайков Юрий Павлович,

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

#### Sverdlov Yury Vadimovich,

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, sverdlov-yu@yandex.ru

#### Suzdaltsev Andrey Victorovich,

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, suzdaltsev\_av@mail.ru

#### Zaikov Yurii Pavlovich,

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ БАРИЯ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Cr(III)/Cr(II) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.В. Стулов, С.А. Кузнецов

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

### Аннотация

Исследование электрохимического поведения редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов проводилось в интервале температур 973-1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с программным обеспечением GPES. Скорость развертки потенциала варьировали в пределах 0.2-2.8 В с<sup>-1</sup>. Значения констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) были определены в расплавах NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> и NaCl-KCl-K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>-BaCl<sub>2</sub> с использованием метода Николсона. Установлено, что при увеличении соотношения Ba/Cr в расплаве до определенного уровня  $k_s$  возрастает во всех изученных системах. Однако при соотношении Ba/Cr > 0.3 и выше значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются.

### Ключевые слова:

расплав, редокс-пара, комплексы хрома, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда, сильнополяризующие катионы.

## INFLUENCE OF Ba<sup>2+</sup> CATIONS ON THE KINETICS OF THE Cr(III)/Cr(II) REDOX COUPLE IN ALKALI HALIDE MELTS

Yu.V. Stulov, S.A. Kuznetsov

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

Studies on the electrochemical behavior of the redox couple Cr(III)/Cr(II) in alkali chloride melts were carried out in the temperature range of 973-1173 K by cyclic voltammetry using an AUTOLAB PGSTAT 20 potentiostat with a package of programs GPES. The sweep rate ( $\nu$ ) varied between 0.2 and 2.8 V s<sup>-1</sup>. The standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) of the redox couple Cr(III)/Cr(II) were determined by cyclic voltammetry in NaCl-KCl(equimol.)-CrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>, and NaCl-KCl(equimol.)-K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>-BaCl<sub>2</sub> molten salts using the Nicholson's method. It was shown that the increase of the Ba/Cr ratio up to the certain level in the melt leads to increasing of  $k_s$  in all studied systems. However, if Ba/Cr ratio is ~0.3 or higher the value of standard rate constant decreases.

### Keywords:

melt, redox couple, chromium complexes, quasireversible process, cyclic voltammetry, standard rate constant of charge transfer, high ionic potential cations.

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда ( $k_s$ ) редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавленных галогенидах щелочных металлов в интервале температур 973-1123 К с различной концентрацией в них катионов бария. Были изучены следующие расплавы: NaCl-KCl-CrCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> и NaCl-KCl-K<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>-BaCl<sub>2</sub>. Ионный потенциал катионов бария значительно выше, чем катионов щелочных металлов, и поэтому можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы бария во второй координационной сфере комплексов, возможно, вплоть до полной их замены, что неизбежно приведет к изменению стандартных констант скорости переноса заряда.

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 973-1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4). Скорость развертки потенциала ( $\nu$ ) варьировала от 0.2 до 2.8 В·с<sup>-1</sup>. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Вольтамперные кривые регистрировали на электродах из стеклоуглерода (СУ-2000) относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ-2000 диаметром 2 мм) [1]. Использование квазиэлектрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с расплавом.

На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что до скорости поляризации 1.0 В с<sup>-1</sup> процесс перезаряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) является обратимым, а в диапазоне скорости изменения потенциала 1.0-2.8 В с<sup>-1</sup> становится квазиобратимым. Для расчета  $k_s$  был использован метод Николсона, справедливый для квазиобратимых процессов [2]:

$$\Psi = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}$$

Влияние концентрации  $\text{BaCl}_2$  на  $k_s$  редокс-пары  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  в расплаве  $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-BaCl}_2$  представлено на рис.1. Подобные зависимости были получены и для расплава  $\text{NaCl-KCl-K}_3\text{CrF}_6\text{-BaCl}_2$ . Как видно из рис.1, значения констант скорости переноса заряда увеличиваются при увеличении концентрации  $\text{BaCl}_2$  в расплаве. Однако при отношении в расплаве  $\text{Ba}$  к  $\text{Cr} \sim 0.3$  значение  $k_s$  достигает максимума ( $k_s^{\text{Max}}$ ); при дальнейшем возрастании концентрации катионов бария в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются. По-видимому, это связано с увеличением вязкости расплава по мере возрастания концентрации  $\text{BaCl}_2$ . Используя температурные зависимости, представленные на рис.2, были рассчитаны энергии активации процесса перезаряда комплексов хрома. В расплаве без добавок  $\text{BaCl}_2$  энергия активации переноса электрона составляет  $92 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а по мере возрастания концентрации катионов бария до определенного уровня ( $\text{Ba/Cr} \sim 0.3$ ) энергия активации уменьшается и составляет  $61 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Замена катионов натрия и калия на катионы бария во второй координационной сфере комплексов хрома вследствие большого ионного потенциала  $\text{Ba}^{2+}$ , по-видимому, приводит к увеличению длины связей хром-лиганд ( $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ) в комплексах хрома. Согласно теории элементарного акта [3] переноса заряда большие по размеру и менее прочные комплексы требуют меньшей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона и, следовательно, электродная реакция протекает с более высокой скоростью.

Полученные значения стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  могут быть использованы для оптимизации режимов реверсивного электролиза.

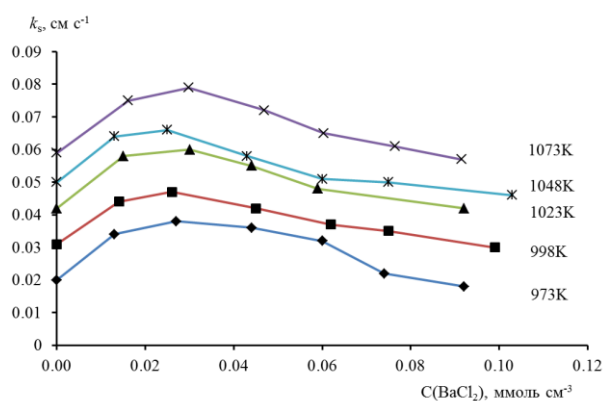


Рис.1. Зависимость  $k_s$  от концентрации  $\text{BaCl}_2$  в расплаве  $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-BaCl}_2$  при различных температурах. Концентрация  $\text{CrCl}_3$  –  $0.089 \text{ ммоль см}^{-3}$ , скорость поляризации –  $2.0 \text{ В с}^{-1}$

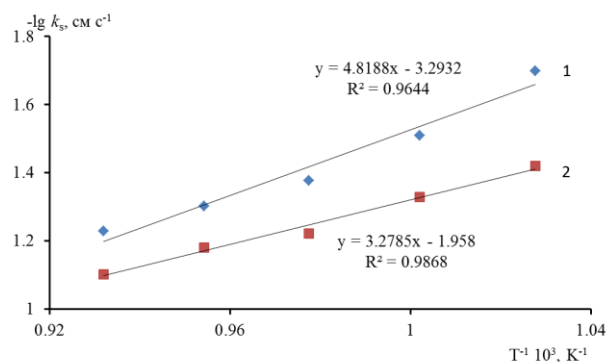


Рис.2. Температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда в расплаве  $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3$ . Концентрация  $\text{CrCl}_3$  –  $0.089 \text{ ммоль см}^{-3}$ , скорость поляризации –  $2.0 \text{ В с}^{-1}$ : 1 – расплав без добавок  $\text{BaCl}_2$ ; 2 – соотношение  $\text{Ba/Cr}$  в расплаве  $\sim 0.3$  ( $k_s^{\text{Max}}$ )

## Литература

1. Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  в хлоридных расплавах // Расплавы. 2011. № 4. С. 32-40.
2. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, № 11. P. 1351-1355.
3. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

## Сведения об авторах

### Стулов Юрий Вячеславович,

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, г.Апатиты, Россия, stulov@chemy.kolasc.net.ru

### Кузнецов Сергей Александрович,

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, г.Апатиты, Россия, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

### Stulov Yuriy Vyacheslavovich,

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the RAS, Apatity, Russia, stulov@chemy.kolasc.net.ru

### Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru



## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND KINETICS OF THE INTERVALENCE CHARGE TRANSFER FOR THE SM(III)/SM(II) REDOX COUPLE IN LiF-CaF<sub>2</sub> MELT

Yu.V. Stulov<sup>1</sup>, M. Korenko<sup>2</sup>, B. Kubikova<sup>2</sup>, S.A. Kuznetsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*

### Abstract

This article is focused on the electrochemical investigation (cyclic voltammetry) of the redox couple Sm(III)/Sm(II) in an eutectic LiF–CaF<sub>2</sub> melt containing SmF<sub>3</sub>. The first step of reduction for Sm(III) ions, involving one electron exchange in soluble/soluble Sm(III)/Sm(II) system, was found on a tungsten electrode. The study of the Sm(II)/Sm(0) electrode reaction was not feasible, since its redox potential is in the same range of the solvent decomposition. The first step was found reversible at temperatures 1075 and 1125 K up to polarization rate 1 V/s and at temperature 1175 K the process was reversible at all applied in this study sweep rates. The diffusion coefficients (*D*) of Sm(II) and Sm(III) ions were determined by cyclic voltammetry, showing that *D* decreases when oxidation state increase, while the activation energy of diffusion (*E<sub>a</sub>*) increases. The standard rate constants of charge transfer were calculated for the redox couple Sm(III)/Sm(II) at 1075 and 1125 K based on the data of cyclic voltammetry.

### Keywords:

*redox couple, samarium, standard rate constant of charge transfer, diffusion coefficients, cyclic voltammetry.*

Today there are two scenarios in the spent nuclear fuel management. The first scenario represents the “unclosed” fuel cycle, which is based on the slow long-term cooling of spent fuel in the intermediate repository and then on the idea of the thousands year ultimate storage in underground repository. The second scenario is based on hydrometallurgical reprocessing of spent fuel by PUREX processes (use aqueous solutions and organic extractants) to obtain strengthened new fuel material. Some task is that even the present day PUREX technology is not capable to separate the tri-valent transuranium elements like americium and curium from tri-valent fission products represented by lanthanides (Ln). The existence of long-lived transuranium elements in the spent fuel results to the environmental problems based on radiotoxicity. However, these long-lived transuranium elements could be in principle incinerated in so-called transmutation reactor systems into short lived or even stable isotopes.

In the present study, electrochemistry of the redox couple Sm(III)/Sm(II) in the LiF–CaF<sub>2</sub> eutectic melt was examined on a tungsten working electrode by cyclic voltammetry. The eutectic mixture LiF–CaF<sub>2</sub> has a wide electrochemical window and suitable melting point (1035 K) and appears to be the more appropriate molten system for separation of actinides and lanthanides.

The specific objectives of this study are the determination of Sm(II) diffusion coefficients and standard rate constants of charge transfer for the redox couple Sm(III)/Sm(II). To our knowledge, these data have not previously been reported.

Electrochemical tests were performed in the glassy carbon crucible (conical, top ID: 45 mm, bottom ID: 30 mm) laid in a retort made of stainless steel, closed by a detachable flange with built-in holders for the electrodes, thermocouple and inlet and outlet of inert gas. An argon inert atmosphere (99.998%) was used inside the electrochemical cell within the all measurements. An argon gas was previously dehydrated and deoxygenated. The cell was heated using a programmable furnace and the temperature was measured using a Pt/PTRh10 thermocouple. A resistance furnace heats the retort and allowing uniform thermal field in glassy carbon (GC) crucible up to 1373 K. The inner part of the walls of the retort was protected against fluoride vapors by a glassy carbon liner [1].

A tree electrode design has been applied for electrochemical investigations. A glassy carbon crucible served as a counter electrode. Tungsten wire (99.95 % *Sigma Aldrich*) was used as working electrode (OD: ca 0.8 mm). Platinum wire was utilized as quasi-reference electrode. The surface area of the working electrode was determined after each experiment by measuring the depth of the immersion in the bath mixture (usually 5 mm). The electrodes were interconnected with AUTOLAB (PGSTAT30 potentiostat/galvanostat) controlled by PC with original software (GPES 4.9). The potential scan rate was varied between 5 · 10<sup>-3</sup> and 2.8 V/s. The electrolytic bath consisted of an eutectic LiF–CaF<sub>2</sub> (77/33 molar ration) salt mixture (LiF – optical grade, LOMO *Plc.*, St-Petersburg, Russia; CaF<sub>2</sub> – reagent grade, NevaReactive, St-Petersburg, Russia). Before use, it was dehydrated by heating under vacuum from room temperature up to the 673 K for several hours. Samarium ions were introduced into the mixture as a samarium fluoride SmF<sub>3</sub> (reagent grade, NevaReactive, St-Petersburg, Russia). The weight of the carried salt (LiF–CaF<sub>2</sub>) was usually 70 g. The total concentration of samarium was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

The cyclic voltammograms obtained at different scan rates (50, 100, 200, 400, 600, 800, ... , 2800 mV/s) on a W working electrode at 1175 K are shown in Fig. The voltammogram indicates one peak in the cathodic region at –1.136 V (vs. Pt quasi-reference electrode) and the anodic peak at 0.811 V (vs. Pt quasi-reference electrode). As can be also seen in Fig. 1, the peak potentials do not change significantly with increasing of scan rate.

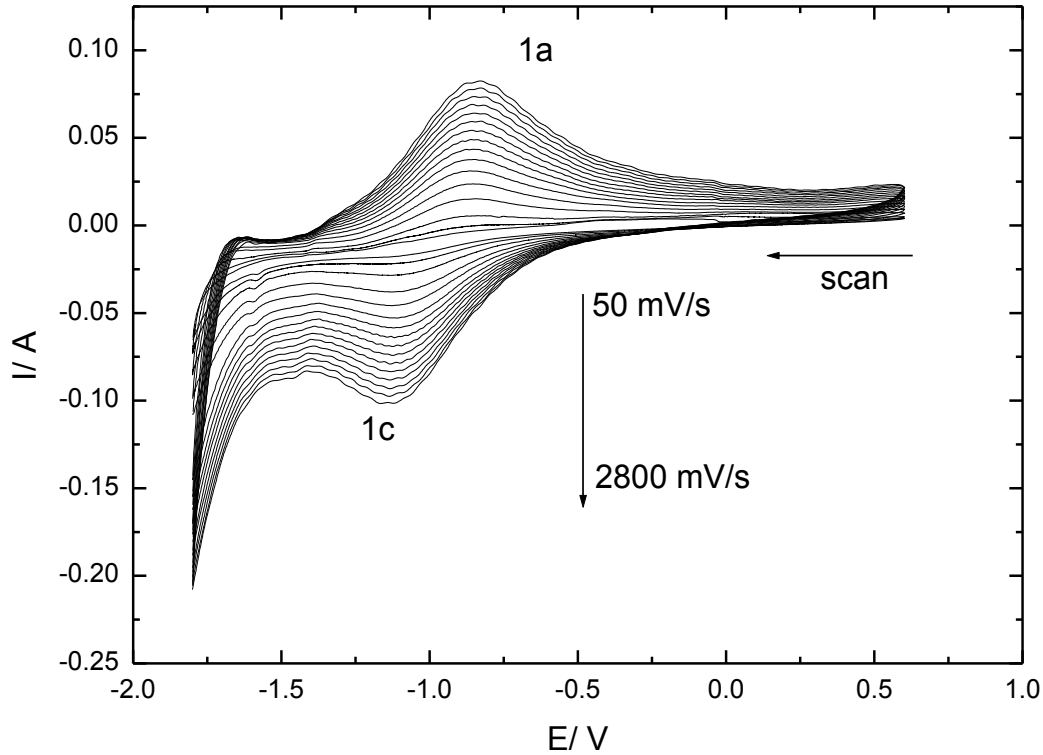


Fig. Cyclic voltammograms of the LiF–CaF<sub>2</sub>–SmF<sub>3</sub> system at different scan rates (50, 100, 200, 400, 600, 80... , 2800 mV/s) at 1175 K. WE: W; RE: Pt wire; CE: GC crucible.  $C^0(\text{SmF}_3) = 8.259 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ ;  $S = 0.231 \text{ cm}^2$

At temperatures of 1075 and 1125 K, the peak current of electroreduction up to at least  $\nu = 1.0 \text{ V/s}$  is directly proportional to  $\nu^{-1/2}$ , while the peak potential was independent on the potential sweep rate to the values of  $\nu = 1.0 \text{ V/s}$ . According to the cyclic voltammetry theory [2, 3], the electrode process at these temperatures is controlled by diffusion up to the polarization rate of  $\nu = 1.0 \text{ V/s}$ . At  $\nu > 1.0 \text{ V/s}$ , a deviation of the experimental points was observed from the straight line passing through the origin of coordinates, which evidences a transition from a reversible process to a quasi-reversible process. At the higher temperature (1175 K) the process is controlled by diffusion at all applied scan rates.

Diffusion coefficients ( $D$ ) of Sm(III) and Sm(II) ions in LiF–CaF<sub>2</sub> melt were determined using cyclic voltammetry by Randels – Sevchik equation:

$$I_p = 0.446(zF)^{3/2}(RT)^{-1/2}SC^0(D\nu)^{1/2} \quad (1)$$

where  $I_p$  is the peak current in A;  $z$  is a number of electrons;  $S$  is the electrode area in cm<sup>2</sup>;  $C^0$  is the concentration of electroactive species in mol/cm<sup>3</sup>;  $D$  is the diffusion coefficient of electroactive species in cm<sup>2</sup>/s;  $\nu$  is the potential scan rate in V/s.

Temperature dependencies of diffusion coefficients were following:

$$\ln D(\text{Sm}^{3+}) = -0.96612 - (10442/T), \quad (2)$$

$$\ln D(\text{Sm}^{2+}) = -0.84885 - (10328/T). \quad (3)$$

Knowing the diffusion coefficients of Sm(III) and Sm(II) the standard rate constants of charge transfer ( $k_s$ ) for the redox couple Sm(III)/Sm(II) in LiF–CaF<sub>2</sub> melt can be determined. According the analysis described before, the studied system shows at the concentration of  $C^0(\text{SmF}_3) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  a quasi-reversible behavior at sweep rates 1 – 2 V/s. In this range of scan rate, the constants of charge transfer could be calculated [4]. Table presents calculated values of the standard rate constants of charge transfer for the Sm(III)/Sm(II) redox couple at 1075 and 1125 K. At the higher temperature (1175 K), the constant of charge transfer could not be calculated, since at this temperature the system is reversible at all applied polarization rates.

The standard rate constants of charge transfer for the Sm(III)/Sm(II) redox couple at different temperatures

$T, \text{ K}$	$E_p^c, \text{ V}$	$E_p^a, \text{ V}$	$\Delta E_p, \text{ V}$	$\psi T$	$k_s (\text{Sm(III)/Sm(II)}, \text{ cm}^2/\text{s})$
1075	-1.335	-1.028	0.307	1.803	0.0557
1125	-1.227	-0.910	0.317	1.937	0.0788

The electrochemical reduction of Sm(II) into samarium metal was not observed. It is evident that a samarium has a more negative discharge potential than the solvent cations.

## References

1. Korenko M. Electrochemical investigation of the redox couple Sm(III)/Sm(II) on a tungsten electrode in molten LiF–CaF<sub>2</sub>–SmF<sub>3</sub> / M. Korenko, Y.V. Stulov, S.A. Kuznetsov, M. Ambrova, B. Kubikova // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 301, Is. 2. P. 589-595.
2. Nicholson R.S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods to reversible, irreversible, and kinetic systems // J. Anal. Chem. 1964. Vol. 36, Is. 4. P. 706-723.
3. Galyus Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis. M.: Mir, 1974. 224 p.
4. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, № 11. P. 1351-1355.

## Information about the authors

### Stulov Yuriy Vyacheslavovich,

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, stulov@chemistry.kolasc.net.ru

### Korenko Michal,

PhD, Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, Michal.Korenko@savba.sk

### Kubikova Blanca,

PhD, Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

### Kuznetsov Sergey Aleksandrovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemistry.kolasc.net.ru

УДК 669.713.1; 669.713.7

## СИНТЕЗ АЛЮМО-СКАНДИЕВЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР В ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

**А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, А.Ю. Николаев<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>, А.А. Панкратов<sup>1</sup>, Н.Г. Молчанова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Химическим и электрохимическим способами синтезированы алюмо-скандиевые сплавы (до 0.5 мас. % скандия) и лигатуры (до 2 мас. % скандия) в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур от 750 до 980°C. Электролиз проводили в лабораторном электролизере на силу тока 20 А с графитовым анодом и жидким алюминиевым катодом. Исследовано влияние катодной плотности тока (0-1 А/см<sup>2</sup>), заданного содержания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 2, 4 и 6 мас. %) в расплаве KF-NaF-AlF<sub>3</sub>, перемешивания алюминия (0, 100 об/мин) и длительности синтеза (30-180 мин) на содержание, форму и распределение скандия в алюминии.

### Ключевые слова:

красный шлам, оксидно-фторидный расплав, алюмотермия, электролиз, сплав, Al-Sc.

## SYNTHESIS OF ALUMINUM-SCANDIUM ALLOYS AND MASTER ALLOYS IN THE OXIDE-FLUORIDE MELTS

**A.V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, A.Yu. Nikolaev<sup>1,2</sup>, Yu.P. Zaikov<sup>1,2</sup>, A.A. Pankratov<sup>1</sup>, N.G. Molchanova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

Aluminium-scandium alloys (up to 0.5 wt % Sc) and master alloys (up to 2 wt % Sc) has been synthesized via chemical and electrochemical method in the KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> and KF-NaF-AlF<sub>3</sub> melts with additions of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the temperature range 750–980°C. The electrolytic process was carried out in the lab-scale electrolyser with graphite anode and liquid aluminium cathode at 20 A current. The effect of cathodic current density (0–1 A/cm<sup>2</sup>), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the KF-NaF-AlF<sub>3</sub> melt, aluminium stirring rate (0, 100 rpm) and the synthesis duration (30–180 min) on scandium content and distribution in the aluminium matrix, has been studied.

### Keywords:

red mud, oxide-fluoride melt, aluminothermy, electrolysis, alloy, Al-Sc.

## Введение

Большая часть производимого алюминия используется в электротехнике и автомобилестроении. С быстрыми темпами развития передовых технологий (Hi-Tech), роботостроения, автомобилестроения и аэрокосмической промышленности возрос спрос на алюминиевые сплавы. Интерес к ним обусловлен тем, что уже незначительная добавка некоторых элементов в алюминий модифицирует его структуру и улучшает технологические свойства. Например, уже 0.2 мас. % скандия в алюминий приводит к улучшению прочности, свариваемости, устойчивости к рекристаллизации и коррозионной стойкости [1, 2]. Стоимость производимого в настоящее время лигатурного алюмо-скандиевого (Al-Sc) сплава путем алюмотермического восстановления фторида скандия [3] высока по причине дополнительных затрат на производство и транспортировку алюминия и фторида скандия.

В настоящее время во всем мире активно ведутся исследования, направленные на разработку альтернативного способа получения Al-Sc лигатурных сплавов при электролизе традиционного криолит-глиноземного расплава [4-7] или электролита на основе системы KF-AlF<sub>3</sub> [8] с добавкой Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Преимуществом обеих технологий является возможность использования более дешевого Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо обогащенного по Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> красного шлама [9]. Исследуемые технологии представляют интерес, однако они обладают значительными недостатками. Так, сплавы Al-Sc с равномерным содержанием скандия в алюминии в расплавах на основе KF-AlF<sub>3</sub> при 750°C получают с применением ультразвукового перемешивания [8]. В свою очередь, в традиционном криолит-глиноземном расплаве при температуре от 960°C сплавы Al-Sc с высоким содержанием скандия получают при повышении катодной плотности тока до 2-3 А/см<sup>2</sup> [4].

Таким образом, можно заключить, что поиск альтернативных расплавов для получения сплавов Al-Sc остается актуальным. В частности, таким расплавом может служить система KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с высокой растворимостью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пониженной температурой плавления, которая была рекомендована в качестве альтернативного электролита для производства алюминия [10, 11].

Цель данной работы – исследовать влияние параметров синтеза сплавов и лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных расплавах KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в широком интервале температур от 750 до 980°C на содержание, форму и распределение скандия в алюминии.

## Эксперимент

Расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей (ОАО «Вектон»): KF (рекристаллизованный из KF×HF), NaF, AlF<sub>3</sub> (ХЧ) и оксидов (Ачинский глиноземный комбинат, ОК «РУСАЛ»): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для удаления электроположительных по отношению к алюминию примесей, готовый расплав подвергали потенциостатическому электролизу при 1.2 В между графитовым катодом и газовым электродом сравнения CO/CO<sub>2</sub> [12] в течение 2 ч.

Синтез сплавов Al-Sc проводили в тиглях из корунда и графита на воздухе. При электролизе использовали графитовый анод и жидкометаллический алюминиевый катод, размещенный на дне тигля. Токоподвод к катоду, выполненный из графита, одновременно являлся механической мешалкой. Электролитически сплавы Al-Sc получали в гальваностатическом режиме при катодных плотностях тока до 1 А/см<sup>2</sup>, используя источник постоянного тока PSW7 30-72 (GW Instek, Taiwan). По окончании синтеза расплав сливали в графитовую изложницу, а сплав – в чугунную.

Элементный состав полученных сплавов определяли химическим методом с применением оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo «Thermo scientific». Структуру и распределение скандия в получаемых сплавах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK) (SEM- и EDX-анализы).

## Результаты и обсуждение

В результате проведения серий экспериментов в разных расплавах было показано, что независимо от расплава и температуры наибольшее влияние на содержание скандия в полученных Al-Sc-сплавах оказывает заданное содержание Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплавах (рис.1). При этом понижение температуры и переход от расплава NaF-AlF<sub>3</sub> к расплаву KF-AlF<sub>3</sub> приводит к повышению степени извлечения скандия в алюминий по суммарной алюмотермической реакции (рис.2):

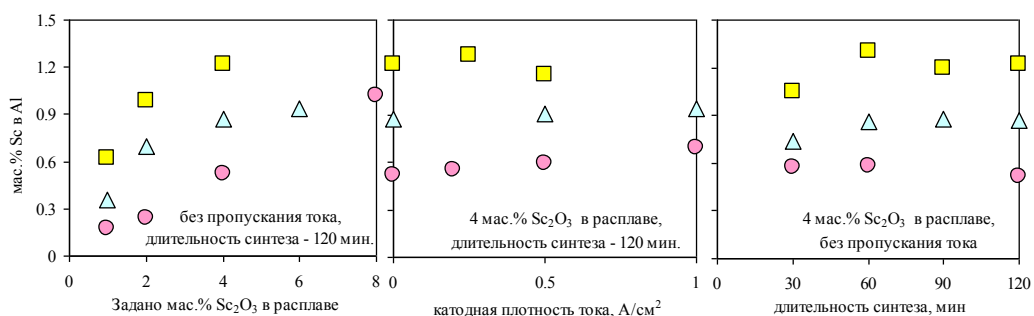


Рис.1. Влияние заданного содержания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве, катодной плотности тока и длительности синтеза на содержание скандия в Al-Sc-сплавах, полученных в расплавах KF-AlF<sub>3</sub> (□), KF-NaF-AlF<sub>3</sub> (Δ) и NaF-AlF<sub>3</sub> (○) при 750, 820 и 980°C соответственно

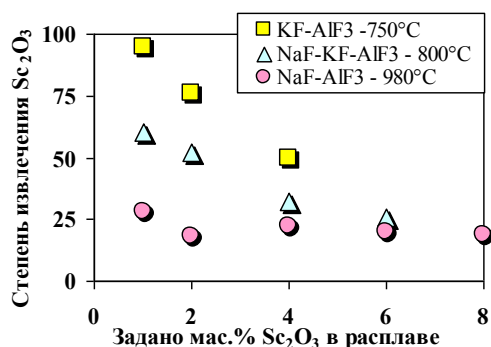


Рис.2. Степень извлечения скандия по алюмотермической реакции (1) в оксидно-фторидных расплавах в зависимости от температуры и заданного содержания  $Sc_2O_3$  в расплаве

Подобная зависимость может быть связана со снижением обратной растворимости скандия в расплаве и большей склонности к образованию интерметаллидных соединений между алюминием и скандием при понижении температуры. Последнее предположение подтверждают микрофотографии образцов Al-Sc-сплавов (рис.3) с одинаковым содержанием скандия согласно химическому анализу, которые были синтезированы при разных температурах. В образце, полученном при 980°С, представлены области с повышенным содержанием скандия (20-25 мас. %), в то время как в сплаве, полученном при 820°С, также имеются области с повышенным содержанием скандия и сформированные интерметаллидные соединения с 34-38 мас. % скандия.

Другими определяющими факторами являются растворимость продукта ( $Al_2O_3$ ) реакции (1) в исследуемых расплавах и кинетика его отвода от фронта алюмотермической реакции.

По данным SEM и EDX, появление областей с повышенным содержанием скандия и сформированных интерметаллидных соединений  $Al_3Sc$  и  $Al_2Sc$  начинается при общей концентрации скандия в сплаве выше 0.50-0.55 мас. %. Согласно фазовой диаграмме Al-Sc [1, 2], выпадение твердой фазы  $Al_3Sc$  в области исследуемых температур должно начинаться уже при 0.35-0.45 мас. % скандия в алюминии. В целом в зависимости от параметров синтеза содержание скандия (мас. %) в интерметаллидных соединениях колеблется от 22 до 45, а в матрице алюминия – от 0.15 до 0.85.

Среди других особенностей синтеза Al-Sc-сплавов можно отметить следующее. Независимо от температуры и расплава алюмотермическое восстановление от 1 до 6 мас. %  $Sc_2O_3$  протекает практически полностью за 30 мин (рис.1), после чего содержание скандия в сплаве растет незначительно либо остается постоянным. Добавление 1-2 мас. %  $Al_2O_3$  в расплав приводит к снижению содержания скандия в сплаве на 20-25% за счет смещения равновесия (1) влево.

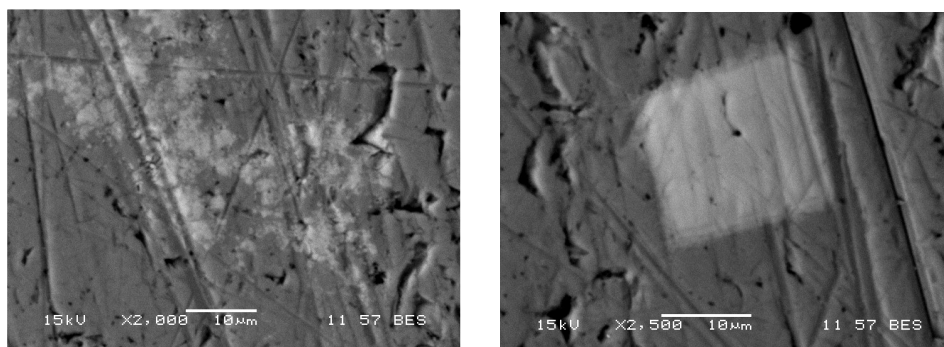


Рис.3. Микрофотографии Al-Sc-сплавов с содержанием 1.1 мас. % скандия, полученных в расплавах  $NaF-AlF_3$  (слева) и  $KF-NaF-AlF_3$  (справа) при 980 и 820°, соответственно

Пропускание электрического тока через расплав начинает сказываться лишь при высоких концентрациях  $Sc_2O_3$  в расплаве, что было отмечено ранее [4]. Это связано с тем, что термодинамический потенциал выделения скандия на 0.43-0.45 В отрицательнее [13] потенциала выделения алюминия и для совместного разряда алюминия и скандия на жидком алюминии требуется высокая концентрация скандийсодержащих электроактивных частиц в расплаве либо наличие сплавообразования между алюминием и скандием, приводящее к деполяризации выделения скандия. По-видимому, заметной деполяризации в случае исследуемых нами систем жидкий катод-расплав не происходит по причине наличия реакции (1), которая приводит к насыщению поверхностного слоя алюминия интерметаллидными соединениями. Следовательно, более существенным фактором при получении лигатурных Al-Sc-сплавов с содержанием скандия 1.5-2.0 мас. % и выше становится отвод скандия вглубь алюминия. Этому будут способствовать перемешивание и высокий перегрев алюминия относительно температуры плавления.

В результате проведения экспериментов по получению лигатурных Al-Sc-сплавов в разных расплавах при температуре от 750 до 980°С с перемешиванием сплава и без него было показано, что при повышении температуры влияние перемешивания на распределение скандия в алюминии нивелируется. В экспериментах

без перемешивания сплава было показано, что предел содержания скандия при равномерном его распределении в алюминии растет с повышением температуры. При этом для расплавов  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  отмечена тенденция повышения общего содержания скандия в лигатурных Al-Sc-сплавах до 2 мас. % и выше при перемешивании сплава и пропускании электрического тока через расплав (рис.4).

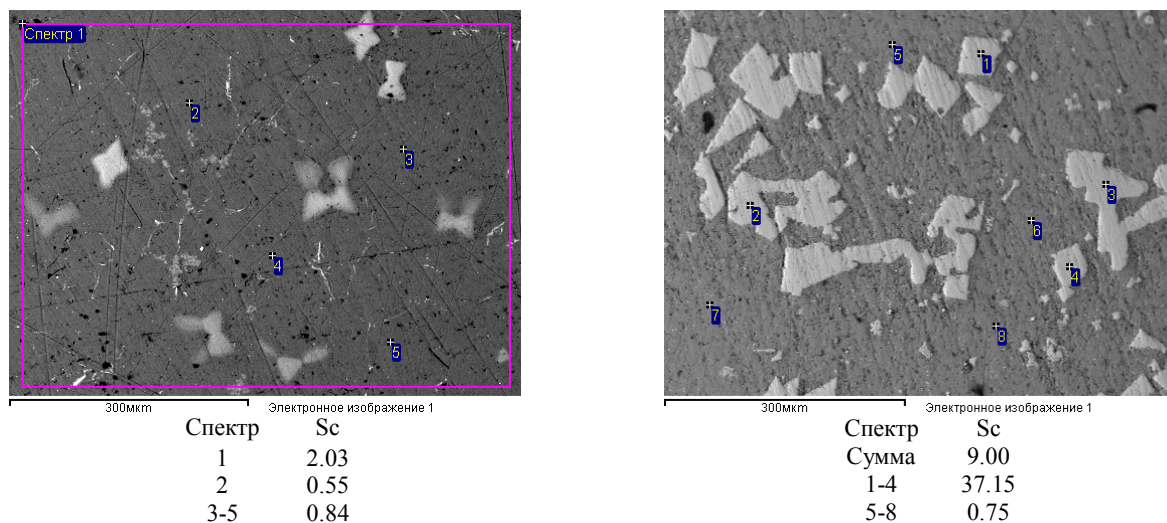


Рис.4. Микрофотографии Al-Sc лигатурных сплавов, полученных в расплаве  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками 4 мас. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при  $820^\circ\text{C}$  с перемешиванием сплава при катодной плотности тока 0 (слева) и 0.5 (справа)  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Длительность синтеза – 120 мин

#### Заключение

В лабораторных условиях в оксидно-фторидных расплавах  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в широком интервале температур ( $750\text{-}980^\circ\text{C}$ ) синтезированы алюмо-скандиевые сплавы (до 0.5 мас. %) и лигатуры (до 2 мас. % и выше).

Показано, что независимо от расплава и температуры наибольшее влияние на содержание скандия в алюмо-скандиевых сплавах оказывает концентрация  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в расплаве, а химический механизм восстановления  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  преобладает над электрохимическим. При этом важными факторами при получении лигатуры Al-Sc с равномерным распределением выше 0.55 мас. % скандия в виде истинного раствора и интерметаллидных соединений являются температура и перемешивание сплава.

Сравнивая результаты по получению Al-Sc-сплавов в разных оксидно-фторидных расплавах можно сделать следующие заключения. Преимуществами способа получения сплавов Al-Sc в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  являются более низкая температура синтеза, а также тот факт, что для достижения одинакового содержания скандия в алюминии необходимо поддерживать концентрацию дорогостоящего исходного реагента  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в исследуемых расплавах ниже в 1.5-3.0 раза в сравнении с расплавом  $\text{NaF-AlF}_3$ . Несмотря на эти преимущества, получение сплавов Al-Sc в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с содержанием скандия выше  $\approx 0.50\text{-}0.55$  мас. % должно сопровождаться перемешиванием сплава, поскольку пониженная температура и относительно небольшой перегрев алюминия способствует образованию в нем крупных (до 100 мкм) интерметаллидных соединений.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии №14.607.21.0042 от 21.08.2014; IN RFMEFI60714X0042).

#### Литература

1. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // Int. Materials Reviews. 2005. Vol.50. P. 19-44.
2. Royset J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // Metallurgical Science and Technology. 2007. Vol. 25(2). P. 11-21.
3. Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95-98.
4. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 43-46.
5. Preparing Al-Sc-Zr alloys in aluminum electrolysis process / Y. Qian, J. Xue, Q. Liu, J. Zhu // Light Metals. 2013. P. 1311-1314.
6. Int. Patent WO 2006/079353 A1, CIB C25C 3/36 (2006.01). Method for the production of an aluminum-scandium master alloy / Schwellinger P.; Alcan Technology & Managements Ltd., Germany; PCT/EP2005/000692; publ. 25.01.2005.
7. Lab scale synthesis of Al-Sc alloys in  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  melt / Yu. Zaikov, O. Tkacheva, A. Suzdaltsev, A. Kataev, Yu. Shtefanuyk, V. Pingin, D. Vinogradov // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1088. P. 213-216.
8. Preparing aluminium-scandium inter-alloys during reduction process in  $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  melts / Q. Liu, J. Xue, J. Zhu, Ch. Guan // Light metals. 2012. P. 685-689.

9. Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытное-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75-79.
10. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low-temperature electrolyte / A. Apisarov, A. Dedyukhin, A. Redkin, O. Tkacheva, Y. Zaikov, J. Barreiro, L. Galan // Light Metals. 2012. P. 783-786.
11. Properties of low-temperature melting electrolytes for the aluminum electrolysis process: a review / L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot // Journal of Chemical Engineering Data. 2010. Vol. 55. P. 4549-4560.
12. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700-960°C // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 12. С. 1251-1263.
13. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: пер. с англ. М.: Metallurgia, 1985. 344 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Суздальцев Андрей Викторович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, suzdaltsev\_av@mail.ru

##### **Николаев Андрей Юрьевич,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, nau\_81@mail.ru

##### **Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

##### **Панкратов Александр Алексеевич,**

к.ф.-м.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, A.Pankratov@ihte.uran.ru

##### **Молчанова Наталья Георгиевна,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, molchanova@ihte.uran.ru

##### **Suzdaltsev Andrey Victorovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, suzdaltsev\_av@mail.ru

##### **Nikolaev Andrey Yurievich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS: Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, nau\_81@mail.ru

##### **Zaikov Yurii Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

##### **Pankratov Alexander Alekseevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, A.Pankratov@ihte.uran.ru

##### **Molchanova Natalya Georgievna,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, molchanova@ihte.uran.ru

УДК 544.653.3; 544.431.11

## **ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ И МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ $\text{CaCl}_2$**

**А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация**

Рассмотрен механизм формирования металлов и сплавов из их оксидов при электролизе расплавов на основе  $\text{CaCl}_2$  на примере  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методом вольтамперометрии исследованы кинетика и механизм восстановления кальция на инертном молибденовом катоде в расплаве  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  при температуре 750°C. Показано, что выделение кальция в виде раствора кальция в катодите на инертном катоде происходит при потенциалах положительнее потенциала выделения фазы металлического кальция. Присутствие в катодите потребителя восстановленных форм кальция  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению токов выделения кальция на катодной ветви вольтамперограмм в области потенциалов до выделения металлического кальция. Предложен и подтвержден электролизными испытаниями механизм восстановления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прикатодном пространстве при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ , включающий катодное выделение Ca и  $\text{Ca}^+$ , которые восстанавливают оксид.

#### **Ключевые слова:**

кальций,  $\text{CaCl}_2$ , вольтамперометрия, катодный процесс, восстановление в расплаве.

## FORMATION OF THE ALLOYS AND METALS IN THE CaCl<sub>2</sub>-BASED MELTS

A.V. Suzdaltse, Yu.P. Zaikov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

### Abstract

Electrolytic deposition of metals and alloys from the oxides from CaCl<sub>2</sub>-based melts has been studied on the example of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The voltammetry method has been employed to investigate the kinetics and mechanism of calcium reduction on inert Mo cathode at 750°C. It was shown that calcium reduces on an inert cathode to form the solution in the catholite potentials, more positive than are required for metallic calcium formation. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presence in the catholite increases Ca-reduction currents in the cathodic region at the more positive potentials than required for metallic calcium formation. The 2-step mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolytic reduction in the cathodic space from the CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> melt, including Ca and Ca<sup>+</sup> cathodic formation and subsequent reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, is suggested and proven experimentally.

### Keywords:

*calcium, CaCl<sub>2</sub>, voltammetry, cathode process, reduction in the melt.*

### Введение

В 2000 г. был предложен способ получения металлов прямым восстановлением их оксидов в расплавах на основе CaCl<sub>2</sub> [1], после чего было опубликовано свыше тысячи статей, посвященных получению различных металлов, сплавов и композиционных материалов [2-4] данным способом. Несмотря на это, способ пока не нашел своего применения в реакторах, рассчитанных на крупнолабораторное или промышленное использование. Это может быть вызвано неточной трактовкой механизма восстановления металлов из оксидов. Так, согласно нашим представлениям [5], непроводящие оксиды восстанавливаются растворенным в собственном хлориде кальцием (Ca<sup>+</sup>), который образуется на инертном катоде при электролизе либо в результате реакции вводимого в расплав металлического кальция с ионами Ca<sup>2+</sup>. Наличие данной реакции объясняет природу расплавов, которые представляют собой ионно-электронные жидкости [6-8].

Именно из-за природы используемого раствора-расплава реализация способа ограничивается лабораторными электролизными испытаниями. Появление в расплаве кальция в металлическом или растворенном виде, высокая восстановительная способность кальция и электронная составляющая проводимости таких расплавов приводят к окислению кальция на аноде и в анолите. При этом если в качестве анода применяется графит, то в расплаве появляются карбонатные ионы и образующиеся на аноде СО, СО<sub>2</sub>, которые взаимодействуют с растворенным кальцием в объеме расплава либо диффундируют к катоду и разряжаются на нем с образованием углерода [9, 10]. Это приводит к изменению физико-химических свойств расплава и нарушению режима электролиза.

Целью данной работы было установление особенностей механизма процесса на инертном катоде в расплаве CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при помощи вольтамперометрии и электролизных испытаний. В электролизере с ограниченным в диафрагме катодом был получен ультрадисперсный углерод и Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, а в электролизере с ограниченным анолитом – алюминий, сплавы Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>4</sub>Ca и Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>.

### Эксперимент

Эксперименты проводили в расплаве (мас. %) 80CaCl<sub>2</sub>-20CaF<sub>2</sub> с меньшей температурой ликвидуса и склонностью к гидролизу в сравнении с CaCl<sub>2</sub> [11]. Использовали индивидуальные реагенты: безводный CaCl<sub>2</sub>; CaF<sub>2</sub> – оба ХЧ (99.9 мас. %, ЗАО «Вектон»); СаО – Ч (96.0 мас. %, ООО «Химреактивы») перед экспериментом прокаливали при 850°C под вакуумом в течение 4-5 ч с целью разложения СаСО<sub>3</sub>. Смесь солей помещали в экспериментальную ячейку в закрытой кварцевой пробирке и поэтапно нагревали до рабочей температуры (750°C) в течение 20-24 ч в потоке аргона. Полученный расплав подвергали очистному электролизу с использованием молибденового катода и графитового анода при потенциале катода -2.0 В относительно газового СО/СО<sub>2</sub>-электрода [12]. Температуру в печи задавали и контролировали при помощи терморегулятора Варта ТП703 и хромель-алюмелевой термопары.

Электрохимические измерения проводили при помощи PGSTAT AutoLab 302N и ПО NOVA 1.10 (Eco Chemie, Нидерланды) в трехэлектродной алундовой ячейке в атмосфере осушенного аргона. Вольтамперограммы получали при скоростях развертки потенциала 0.01-1 В/с. Рабочим электродом служил молибденовый стержень, противозлектродом – графит, электродом сравнения – газовый СО/СО<sub>2</sub>-электрод [12] в расплаве (мас. %) 80CaCl<sub>2</sub>-19CaF<sub>2</sub>-1СаО. Для определения и компенсации омического падения напряжения участка измерительной цепи использовали метод импедансометрии и процедуру I-Interrupt.

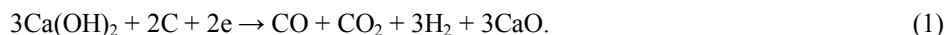
Электролизные испытания проводили при 750°C в лабораторных электролизерах на силу тока до 20 А. Контейнером для расплава служил алундовый тигель. В качестве катода С использовали молибденовый стержень, экранированный алундовой трубкой. Анодом А служил плотный графит МПГ-8. Для максимального разделения анолита и католита использовали пористую алундовую диафрагму. В первой конструкции в диафрагму в виде чехла помещали катод и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; для прохождения тока в диафрагме были выполнены два отверстия диаметром 0.5 мм. Во второй конструкции в диафрагме размещали графитовый анод.



Состав продуктов определяли методами спектроскопии комбинационного рассеивания (RAMAN), рентгенофазовым (XRD) и микрорентгеноструктурным (SEM, EDX) анализами с использованием Рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, UK), рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и растрового электронного микроскопа JSM-5900LV (JEOL, Japan) с волнодисперсионным микроанализатором и устройствами INCA Energy 250 и INCA Wave500 (Oxford Instruments, UK).

## Результаты и обсуждение

Вольтамперограммы, полученные на молибденовом катоде со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с после подготовки солей (1) и предэлектролиза (2) в течение 2 ч при потенциале  $E_{(Ca)Mo} \approx -2.5$  В, представлены на рис.1. Пик в области потенциалов  $E_{(Ca)Mo} \approx -1.0 \dots -1.6$  В, по-видимому, связан с разрядом водорода, присутствующего в виде продуктов гидролиза ( $Ca(OH)_2$ ,  $Ca(OH)Cl$  и др.). Разряд в измерительном элементе с  $CO/CO_2$ -электродом может протекать по реакции, например:

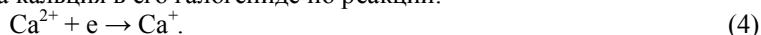


После предэлектролиза величина пика уменьшилась с  $\approx 0.33$  до  $\approx 0.16$  А/см<sup>2</sup>.

Согласно термодинамическим оценкам [13], интересующий нас процесс катодного выделения кальция из  $CaCl_2$  при 750°C может протекать в области потенциалов отрицательнее -3.325 В относительно хлорного электрода. Потенциал выделения кальция относительно  $CO/CO_2$ -электрода можно рассчитать по реакции (3). Для этого нужно рассчитать равновесные парциальные давления  $CO$  и  $CO_2$  в электроде сравнения и учесть концентрационный член, учитывающий активность  $CaO$ , присутствующего в расплаве в виде примеси.



**Вольтамперометрия.** На вольтамперограмме, полученной на молибдене без  $Al_2O_3$  в католите (рис.1, кривая 2), наблюдается постепенное повышение катодной плотности тока от потенциала  $\approx -2.5$  В и резкое ее увеличение в области потенциалов -3.3...-3.4 В. Такой ход нестационарной вольт-амперной зависимости подтверждает результаты стационарных поляризационных исследований на инертных катодах в расплаве  $CaCl_2-KCl$  [14], из анализа которых сделан вывод, что количество электронов катодного процесса при потенциалах положительнее потенциала выделения металлического кальция равняется единице, и этим процессом может быть образование раствора кальция в его галогениде по реакции:



Аналогичный механизм процесса наблюдается при катодном восстановлении щелочных и щелочноземельных металлов [15].

При добавлении в прикатодное пространство непроводящего и нерастворимого в  $CaCl_2$  [7] порошка оксида ( $Al_2O_3$ ) на вольтамперограммах появляется дополнительная волна повышения катодного тока в области потенциалов выделения раствора кальция отрицательнее -2.5 В. На наш взгляд, это связано с тем, что катодно образующийся восстановитель  $Ca^+$  в виде  $CaCl$  может потребляться оксидом в католите. Это приводит к кинетическому увеличению катодного тока реакции (4) при потенциалах положительнее потенциала выделения металлического кальция. Данная трактовка механизма восстановления оксидов до металлов в расплавах на основе  $CaCl_2$  при потенциалах катода положительнее потенциала выделения кальция не противоречит результатам электролизных испытаний, описанных в работах [1-4].

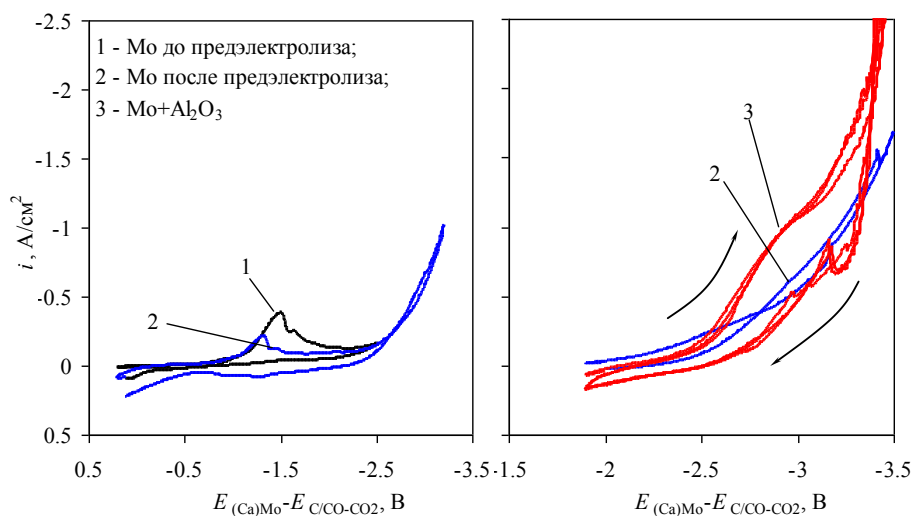


Рис.1. Участки вольтамперограмм, полученных на молибдене в расплаве  $CaCl_2-CaF_2$  при 750°C без (1, 2) и в присутствии  $Al_2O_3$  (3) в прикатодном пространстве

*Электролиз с экранированным катодом.* При проведении предварительных электролизных испытаний была выявлена следующая особенность. Катодное выделение субионов  $\text{Ca}^+$  (4) приводило к появлению электронной составляющей электропроводности исследуемого расплава [6] и существенному снижению электрического сопротивления участка цепи между анодом и катодом. В наших экспериментах уже при незначительном количестве пропущенного электричества (0.1-0.4 А·ч) оно менялось от 1.5-2.3 до 0.15-0.22 Ом в зависимости от конструкции электролизера и расположения электродов. Следовательно, организация стабильного потенциостатического электролиза расплава на основе  $\text{CaCl}_2$  при относительно точном значении потенциала катода должна сопровождаться корректировкой значения компенсируемого сопротивления.

В ходе 24-часового потенциостатического электролиза расплава  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  в электролизере с молибденовым катодом и порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , расположенными в алундовой диафрагме с отверстиями, катодная плотность тока менялась скачкообразно от 0.05 до 0.20 А/см<sup>2</sup>. Электролиз периодически прекращали, чтобы скорректировать компенсируемое омическое сопротивление участка цепи. При этом потенциал разомкнутой цепи составлял -2.7...-2.9 В.

По окончании электролиза и охлаждении реактора на продольном разрезе алундовой диафрагмы с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдали следующее: часть погруженной в расплав диафрагмы, обращенной к аноду, стала темно-серой, а на отверстиях присутствовал осадок черного цвета. Оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алундовой диафрагме практически полностью сохранил белую окраску, за исключением области между молибденовым катодом и отверстиями. Вероятнее всего, при прохождении электрического тока частично восстановленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до проводящего двойного оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CaO}$  [16] начал выполнять функцию токоподвода к катоду, организованному на поверхности отверстий в диафрагме со стороны расплава. Это привело к выделению кальция, образованию углеродсодержащих ионов в расплаве и появлению ультрадисперсного углерода на алундовой диафрагме. По результатам XRD и SEM+EDX черный осадок представлял собой ультрадисперсный углерод, а темно-серая область – смесь оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Металлическую фазу в реакторе не обнаружили.

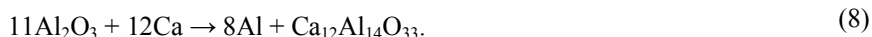
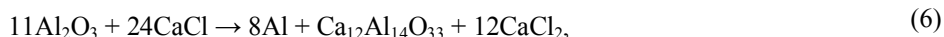
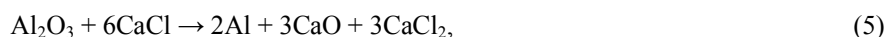
Аналогичную картину наблюдали в результате 18-часового гальваностатического электролиза при катодных плотностях тока 0.2 и 0.5 А/см<sup>2</sup>.

*Электролиз с экранированным анодом.* Электролизные испытания в электролизере с графитовым анодом за алундовой диафрагмой также были проведены в потенциостатическом (при потенциале – 3.0 В в течение 24 ч) и гальваностатическом режимах (при катодной плотности тока 0.5 А/см<sup>2</sup> в течение 12 ч). В результате на дне алундового тигля образовались капли (шарики диаметром 1-4 мм) металлической фазы. Помимо этого, использованная алундовая диафрагма стала темно-серой, а на ее срезе при увеличении (×50) можно было наблюдать следы фазы, обладающей металлическим блеском (рис.2б, в). На рис.3 приведены результаты RAMAN- и XRD-анализов фазового состава нерастворенного осадка из расплава, алундовой диафрагмы и фазы с металлом после их отмытки в дистиллированной воде.

В расплаве и диафрагме были обнаружены фазы  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а фаза с металлом (согласно XRD-анализу) представляла собой смесь алюминия и его интерметаллидных соединений с кальцием  $\text{Al}_2\text{Ca}$  и  $\text{Al}_4\text{Ca}$ . Присутствие металлического кальция может быть связано как с реакцией  $\text{Ca} + \text{CaCl}_2 = 2\text{CaCl}$ , так и с его выделением на катоде. Поскольку результаты представлены для потенциостатического электролиза, причиной выделения металлического кальция с деполяризацией на катоде может быть его сплавообразование с появившимся алюминием. По термодинамическим оценкам [13], величина деполяризации при 750°C с образованием  $\text{Al}_2\text{Ca}$  и  $\text{Al}_4\text{Ca}$  может достигать 0.351 и 0.167 В соответственно.

Полученные данные подтверждают наличие последующей химической реакции, которая в случае ограничения объема католита может лимитировать процесс в целом.

На основании электрохимических измерений и электролизных испытаний суммарный механизм синтеза алюминия и его сплавов при электролизе расплава на основе  $\text{CaCl}_2$  в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляется следующим образом. На катоде выделяется кальций ( $\text{Ca}^+$ , Ca), который восстанавливает  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по реакциям:



Менее вероятным представляется образование  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  по реакции:



На рисунке 2 представлены фотография металлической фазы (д) и микрофотография среза алундовой диафрагмы (е) после их хранения на воздухе. Видно, что полученные продукты (алюминий,  $\text{Al}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Al}_4\text{Ca}$ ) как в виде отдельной фазы, так и в порах диафрагмы подверглись окислению. Разрыхление капель металлической фазы вследствие их окисления на воздухе указывает на то, что химически более активный кальций был равномерно распределен по объему.

Выше изложенные результаты указывают на принципиальную возможность получения металлов и сплавов при электролизе расплава на основе  $\text{CaCl}_2$  в реакторе с разделенным анолитом и католитом.

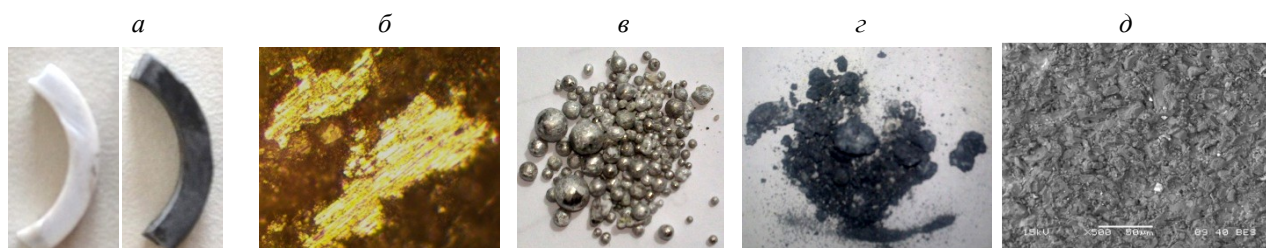


Рис.2. Фотографии диафрагмы до (а) и после электролиза (б, в), металла после электролиза (г), металла (д) и диафрагмы (е) после хранения на воздухе

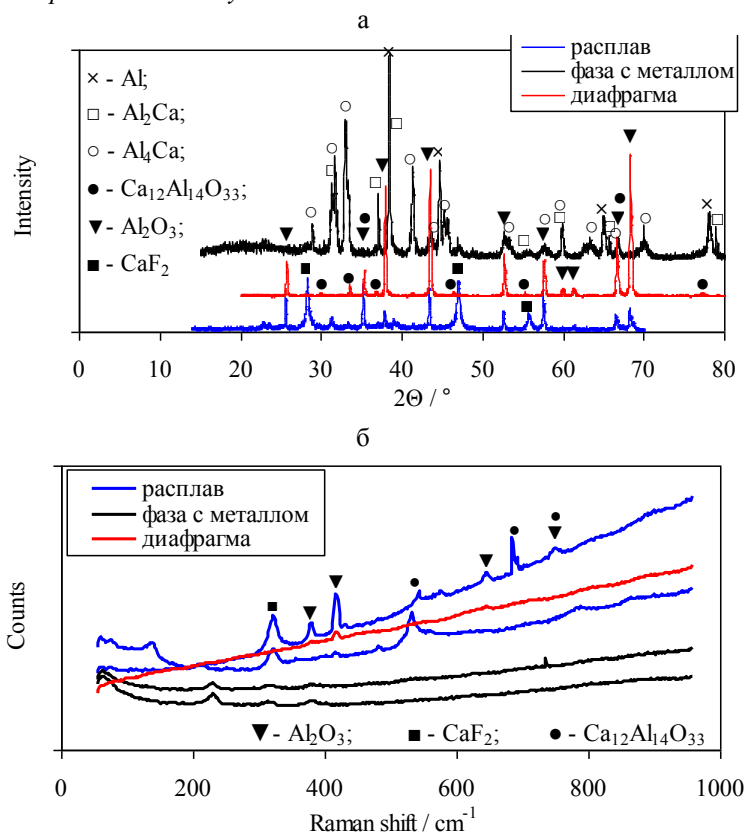


Рис.3. XRD- и RAMAN-анализы (а и б соответственно) расплава, диафрагмы и фазы с металлом после электролиза расплава  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  с порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прикатодном пространстве при  $750^\circ\text{C}$  и потенциале  $3.0\text{ В}$  в течение  $24\text{ ч}$

### Заключение

Методом вольтамперометрии исследована кинетика катодного выделения кальция при электролизе расплава  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  при  $750^\circ\text{C}$ . Показано, что выделение кальция происходит при потенциалах положительнее термодинамического потенциала выделения кальция. При этом появление в прикатодном пространстве  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как потребителя восстановленной формы кальция ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}$ ) приводит к повышению катодного тока, что объясняется наличием последующей химической реакции.

Проведен электролиз расплава  $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$  с порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прикатодном пространстве при  $750^\circ\text{C}$  в реакторах двух отличающихся конструкций. На основании анализа продуктов представлен возможный механизм синтеза алюминия и его сплавов при электролизе расплава на основе  $\text{CaCl}_2$ . Показана возможность получения алюмо-кальциевых сплавов в электролизере с диафрагмированным графитовым анодом.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-6268.2013.1.

### Литература

1. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // Nature. 2000. Vol. 407. P. 361-363.
2. Wang D., Jin X., Chen G.Z. Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts // Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry). 2008. Vol. 104. P. 189-234.
3. DC Voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides / A.M. Abdelkader, K.T. Kilby, A. Cox, D.J. Fray // Chemical Reviews. 2013. Vol. 113. P. 2863-2886.

4. Jiao Sh., Fray D.J. Development of an inert anode for electrowinning in calcium chloride-calcium oxide melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. P. 74-79.
5. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция / Н.И. Шуров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, В.А. Ковров, А.В. Суздальцев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2015. № 2. С. 14-19.
6. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. Ionic melts as solvent for electronic conductors // Discussions of Faraday Society. 1961. Vol. 32. P. 188-196.
7. Richter D., Emons H.-H. Auflosung der erdalkalimetalle in ihren geschmolzenen halogeniden // Zeitschrift für Chemie. 1966. Vol. 6. S. 407-416.
8. Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция // Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 200 с.
9. Механизм и кинетика процессов на катоде из  $TiO_2$  в расплаве  $CaCl_2-CaO$  / В.А. Лебедев, В.И. Сальников, И.А. Сизиков, Д.А. Рымкевич // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. С. 1467-1472.
10.  $CO_2$  gas decomposition to carbon by electro-reduction in molten salts / K. Otake, H. Kinoshita, T. Kikuchi, R.O. Suzuki // Electrochimica Acta. 2013. Vol. 100. P. 293-299.
11. Production of tantalum by electrolysis of oxohalide melt with oxide anodes / Yu.P. Zaikov, A.P. Khramov, V.P. Batukhtin, N.N. Chikhaleva, A.V. Frolov, L.E. Ivanovskiy, N.G. Molchanova, N.I. Moskalenko // Proc. of the NATO Adv. Research Workshop on Refractory Metals in Molten Salts / ed. by D.H. Kerridge, E.G. Polyakov. Apatity, Russia, Aug. 12-17, 1997. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1998. Vol. 53. P. 197-203.
12. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700-960 °С // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 1251-1263.
13. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
14. Исследование катодных процессов в расплаве хлорида кальция / А.Г. Сычев, Н.А. Никулин, Ю.П. Зайков, Л.Е. Ивановский // Расплавы. 1992. № 6. С. 32-37.
15. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
16. Tsvetkov D.S., Steparuk A.S., Zuev A.Yu. Defect structure and related properties of mayenite  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  // Solid State Ionics. 2015. Vol. 276. P. 142-148.

#### **Сведения об авторах**

##### **Суздальцев Андрей Викторович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, suzdaltsev\_av@mail.ru

##### **Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihite.uran.ru

##### **Suzdaltsev Andrey Victorovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, suzdaltsev\_av@mail.ru

##### **Zaikov Yurii Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, dir@ihite.uran.ru

УДК 541.135

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРА И КРЕМНИЯ**

**М.А. Тлимахова, Х.Б. Кушхов, Д.З. Гучеев**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

#### **Аннотация**

Приводятся результаты совместного электрохимического синтеза ионов кремния и бора. Показана принципиальная возможность синтеза боридов кремния электрохимическим способом из хлоридных расплавов. Состав полученных продуктов исследован методом рентгенофазового анализа. Установлены оптимальные параметры проведения электролиза: потенциал, температура процесса, продолжительность электролиза.

#### **Ключевые слова:**

*электрохимический синтез, борид кремния, хлоридный расплав.*

# ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON BORON AND SILICON

M.A. Tlimakhova, K.B. Kushkhov, D.Z. Gucheva

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

## Abstract

This paper presents the results of the joint electrochemical synthesis of silicon and boron ions. The principal possibility of synthesis of silicon boride electrochemically from chloride melts, is shown. The composition of the products studied by X-ray. The optimum parameters of the electrolysis potential, the process temperature, the duration of electrolysis, have been determined.

## Keywords:

electrochemical synthesis, silicon boride, chloride melt.

Перспективность боридов как материалов современной техники связана с их высокими температурами плавления, уникальным сочетанием физико-химических свойств. Так, бориды кремния обладают высокой химической стойкостью, жаростойкостью, способностью к тепловым ударам, известны своей устойчивостью к окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше  $1500^{\circ}\text{C}$ . Изделия из них, приготовленные обычными методами порошковой металлургии, хорошо служат в окислительной среде при высоких температурах. Нагревательные стержни, в состав которых, наряду с другим соединениями, входит  $\text{SiB}_4$ , стойки в окислительной среде при  $1600^{\circ}\text{C}$ . Полупроводниковые свойства твердого раствора бора в кремнии нашли применение при создании солнечных батарей, фотоэлементов, служащих для преобразования солнечной энергии в электрическую. Бориды кремния также могут использоваться для изготовления регулирующих стержней и защитных устройств ядерных реакторов.

Изучению взаимодействия кремния с бором посвящено небольшое количество работ, выводы которых часто не согласуются между собой. Неоднозначные данные химических анализов объясняются наличием у борида  $\text{SiB}_4$  широкой области гомогенности в сторону кремния. По системе имеется несколько критических обзоров [1-3]. Композиты на основе боридов кремния получают, спекая исходные порошки кремния, бора и углерода с использованием оксидных добавок [4, 5]. Методом получения композитов, альтернативным спеканию, является метод горячего прессования, заключающийся в длительной термической обработке смесей порошков исходных компонентов под давлением (температуры не ниже 2423 К и давление 10-15 МПа) в графитовых пресс-формах [6]. Среди недостатков этих традиционных методов получения термостойких материалов следует отметить необходимость использования высоких температур для спекания порошков, значительную длительность процесса и, как следствие, загрязнение конечных продуктов синтеза материалами пресс-формы или контейнера. Перспективным методом получения боридов кремния является их электрохимический синтез.

Электрохимический синтез боридов кремния из хлоридно-фторидных расплавов дает возможность управления процессом синтеза и составом продукта, его дисперсностью, а также возможность получения продукта высокой чистоты. Также, электрохимический метод позволяет синтезировать борид кремния при достаточно низких температурах.

Поэтому целью данной работы является поиск условий совместного электровосстановления бора и кремния из ионных расплавов.

Исследование полученных образцов проводилось следующими методами:

- рентгенофазовый метод – рентгеновский дифрактометр рентгеновский дифрактометр D2 Phazer;
- дифракционный анализ – лазерный дифракционный анализатор FritschAnalysette-22 (Nanotech);
- сканирующая электронная микроскопия – сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3;
- ЛМН (TESCAN, Чехия) с энергодисперсным рентгеновским микроанализатором (OXFORD, Великобритания).

Для проведения электрохимического синтеза боридов кремния использовали расплав состава:  $\text{KCl-NaCl}(1:1)\text{-K}_2\text{SiF}_6$  (3 мол. %) -  $\text{KBF}_4$  (1 мол. %).

Проведенная серия электролизов расплава  $\text{KCl-NaCl}(1:1) - \text{K}_2\text{SiF}_6$  (3 мол. %) –  $\text{KBF}_4$  (1 мол. %) с использованием в качестве анода графита МПГ-8, в зависимости от потенциала:

- 1 –  $E = -2.2$  В,
- 2 –  $E = -2.4$  В,
- 3 –  $E = -2.6$  В

при одинаковых температуре ( $750^{\circ}\text{C}$ ) и времени проведения электролиза (60 мин), показали следующие результаты: при потенциале  $E = -2.2$  В в состав фаз входят В, С; при потенциале  $E = -2.4$  В в состав фаз входят В, С,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ; при потенциале  $E = -2.6$  В в состав фаз входят В,  $\text{SiB}_4$ .

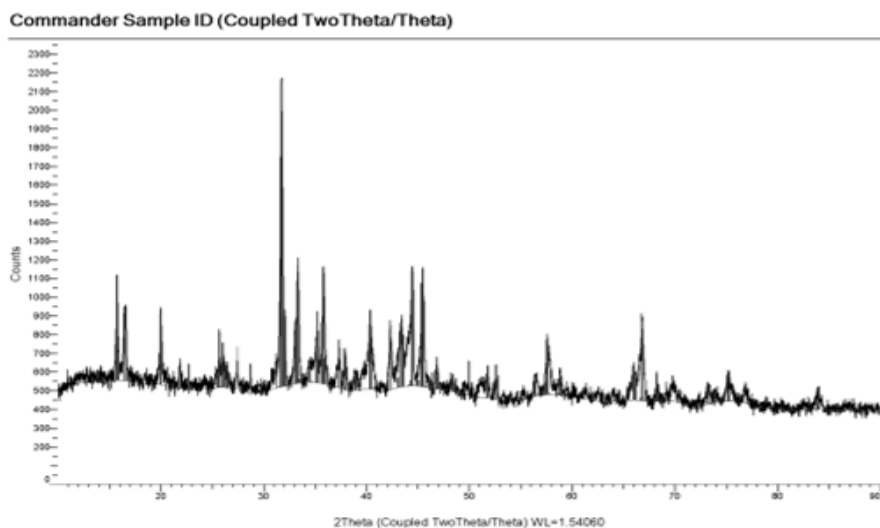
Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что получение борида кремния является принципиально возможным при потенциале  $E = -2.6$  В.

Потенциостатический электролиз проводился в эвтектическом расплаве  $\text{KCl-NaCl}(1:1)$ . Источником кремния служил  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , источником бора –  $\text{KBF}_4$ . Эксперимент проводили в алундовом тигле в открытой электрохимической ячейке при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  при потенциале  $E = -2.6$  В в течение 60 мин. Катодом служил никелевый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм, в качестве анода использовался графитовый брусок.

При электролизе расплавленной смеси  $KCl-NaCl$  с добавлением  $K_2SiF_6$  (3 мол. %) и  $KBF_4$  (1 мол. %) при потенциале  $E=-2.6$  В на никелевом электроде образуется солевая «груша» (рис.1). На рис.2 приведена рентгенограмма катодного осадка, микроснимки полученного образца изображены на рис.3.



Рис.1. Катодно-солевая груша, полученная электролизом расплава  $KCl-NaCl$  с добавкой  $K_2SiF_6-KBF_4$  (1 мол. % – 3 мол. %) при температуре  $T=750^{\circ}C$ ,  $E=-2.6$  В



### Pattern List #3

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (23-10-14-SiB.bml)	Pattern List #3	23-10-14-SiB.bml #1	DIF (23-10-14-SiB.bml)
Yes			2	PDF 00-040-0932	Pattern List #3	23-10-14-SiB.bml #1	PDF 00-040-0932
Yes			3	PDF 00-010-0220	Pattern List #3	23-10-14-SiB.bml #1	PDF 00-010-0220
Yes			4	PDF 01-074-1902	Pattern List #3	23-10-14-SiB.bml #1	PDF 01-074-1902
Yes			5	PDF 01-077-6034	Pattern List #3	23-10-14-SiB.bml #1	PDF 01-077-6034

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-G	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Silicon	Si	20.9346 %					1.0000	Yes
Silicon Chloride	Si Cl4	74.5193 %					1.0000	Yes
Boron Chloride	B4 Cl4	13.5121 %	3.910				1.0000	Yes
Silicon Boride	Si B3	19.5986 %	0.690				1.0000	Yes

Wavelength	System	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1.54060										
1.54060	Tetragonal	P422 (89)	7.48200		3.85600				11	215.86
1.54060	Tetragonal		5.64000		7.22000					229.67
1.54060	Tetragonal	P42/mnc (137)	8.09000		5.45000				2	356.69
1.54060	Orthorhombic	Imma (74)	8.39150	12.56800	6.21340				16	655.29

Рис.2. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом расплава  $KCl-NaCl$  с добавкой  $K_2SiF_6-KBF_4$  (1 мол. % – 3 мол. %),  $T=750^{\circ}C$ ,  $E=-2.6$  В

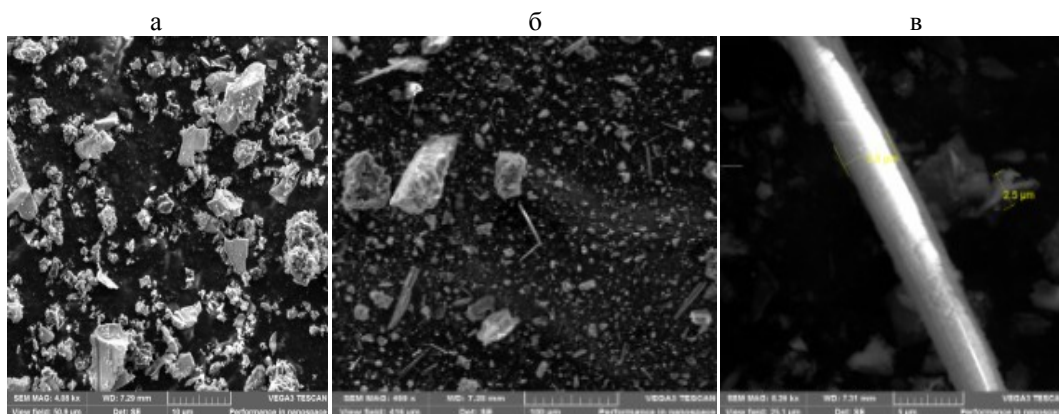


Рис.3. Микроснимки полученного образца:  
*a* – 499x; *б* – 4080x; *в* – 8260x

#### Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения борида кремния.
2. Установлен фазовый состав полученных катодных осадков методом рентгенофазового анализа. Подтверждено наличие фаз борида кремния.
3. Представлены микроснимки полученных образцов. Установлен дисперсионный состав полученных порошков, размеры частиц находятся в интервале 0.1-0.3 микрон.

#### Литература

1. Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы. Киев: АН УССР, 1958.
2. Бор, его соединения и сплавы / Г.В.Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко и др. Киев: АН СССР, 1960.
3. Гусева Т.М., Гольцев В.П., Ольховиков В.А. Радиационное распухание некоторых боридов переходных металлов // Атомная энергия. 1972. Т. 33, вып. 3. С. 747.
4. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. Киев: АН УССР, 1959.
5. Matsushita J., Komarneni S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36, No 5-6. P. 1083-1089.
6. Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals / H. Werheit, U. Kuhlmann, M. Laux, R. Telle // J. Alloys Compounds. 1994. Vol. 209, No 1-2. P. 181-187.

#### Сведения об авторах

##### **Тлимахова Мадина Аслановна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова г.Нальчик, Россия,  
 madina.tlimakhova@mail.ru

##### **Кушхов Хасби Билялович,**

д.х.н., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия,  
 hasbikushchov@yahoo.com

##### **Гучева Дарина Залимовна,**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик, Россия,  
 darina.gucheva@mail.ru

##### **Tlimakhova Madina Aslanovna,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, madina.tlimakhova@mail.ru

##### **Kushkhov Khasbi Bilyalovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia,  
 hasbikushchov@yahoo.com

##### **Gucheva Darina Zalimovna,**

Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia, darina.gucheva@mail.ru

## ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Ю.Р. Халимуллина<sup>1</sup>, П.А. Архипов<sup>1</sup>, П.С. Першин<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Разработана и апробирована технология электролитического рафинирования свинца в хлоридных расплавах. Было обнаружено, что электрохимические превращения происходят в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца при температуре 500°C. Солевая смесь, помимо выполнения транспортных функций по доставке ионов свинца к катоду, служит покрывным флюсом, который препятствует вредным выбросам в рабочую зону цеха. Использование расплавленных солей позволяет увеличить скорость процесса (плотность тока 0.7-1.5 А/см<sup>2</sup>), следовательно, и производительность процесса рафинирования при одинаковых геометрических размерах увеличивается в несколько раз по сравнению с электролитическим рафинированием в водных растворах. Испытания проводили в электролизере оригинальной конструкции с вертикально расположенными электродами. Электролизер позволял одновременно загружать до 50 кг сырья и варьировать токовой нагрузкой в интервале 100-350 А с контролем количества электричества в режиме реального времени. Процесс вели в диапазоне температур 470-530°C. Использовали несколько различных плотностей тока: 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 А/см<sup>2</sup>. Рафинирование свинца вели в гальваностатическом режиме. При всех плотностях тока устанавливался стационарный режим. Конструкция разработанного аппарата обеспечивала равномерное распределение силовых линий электрического поля, что исключало локальный перегрев и позволяло контролировать истинные значения плотности тока.

### Ключевые слова:

рафинирование, солевой расплав, сплав, свинец.

## ELECTROLYTIC REFINING OF LEAD FROM SECONDARY RAW MATERIALS IN CHLORIDE MELTS

Yu.R. Khalimullina<sup>1</sup>, P.A. Arkhipov<sup>1</sup>, P.S. Pershin<sup>1</sup>, Yu.P. Zaikov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

A technology of lead electrolytic refining in chloride melts was developed and industrially tested. Electrochemical transformations were found to take place in potassium and lead chlorides equimolar mixture at 500°C. The mixture apart from transporting lead ions to a cathode served as a cover flux, which prevented polluting emissions to the operation area. The molten salts allow accelerating the process (current density is 0.7-1.5 A/cm<sup>2</sup>) and, hence, the refining process efficiency increases at equal dimensions compared with the process of electrolytic refining in water solutions. Tests were performed using a cell of original construction with vertically placed electrodes. The electrolytic cell provided a single load of 50 kg of raw material and current load from 100 to 350 A with the electricity quantity control in real time operation mode. The process operation temperatures were 470-530°C. The following current densities were used: 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 A/cm<sup>2</sup>. Lead refining was performed under galvanostatic mode. A stationary mode was set at all current densities. The construction of the developed device provided homogeneous distribution of electric lines of force, which prevents local overheating and allows controlling real current density values.

### Keywords:

electrolytic refining, chloride melts, alloys, lead.

Аккумуляторный лом и другие материалы, содержащие значительные количества оксидов и сульфатов свинца, могут быть переработаны путем плавки в восстановительной атмосфере при температуре выше 900°C в отражательных печах, отапливаемых газом [1]. В результате отражательной плавки аккумуляторного лома без добавки восстановителя получают малосурьмяный свинец, богатые свинцом шлаки (до 80% Pb, до 10% Sb) и спрудины (всплывающие на поверхность расплава тугоплавкие пленки). Значительное количество свинца и особенно сурьмы улетучивается. С учетом переработки оборотных продуктов может быть достигнуто извлечение свинца до 95% при потерях с газами 5%. По данным [2], в мире работает 47 заводов по производству свинца из первичного сырья и 144 – из вторичного. При переработке вторичного свинцового сырья 39 фирм применяют отражательные печи, прежде всего для плавки шихты с высоким содержанием оксидов и сурьмы. Как и в случае шахтных печей, отражательная плавка связана с серьезными трудностями экологического характера. Широко распространенной технологией (особенно в Европе) является плавка свинецсодержащих фракций в трубчатых вращающихся печах, работающих в периодическом режиме. Возможность использования различных видов топлива, переработки шихты переменного состава, простота аппаратного оформления позволили им стать основным плавильным агрегатом для предприятий небольшой



и средней мощности. Вращающиеся печи оказались очень удобными в работе и применяются во многих странах мира как в качестве единственной печи для выплавки свинца в одну стадию, так и в качестве вспомогательной, используемой для обеднения шлага первой стадии, например, шлага печи Austmelt [3].

В настоящее время промышленное рафинирование свинца проводится в несколько основных стадий: подготовка шихты, восстановительная плавка и последовательное удаление примесей в котлах (обезмеживание, окислительное рафинирование от сурьмы, мышьяка и олова, обессеребрение, обезвисмучивание, щелочное рафинирование от кальция, магния, сурьмы и цинка) [4]. Длительность, трудоемкость и энергозатраты стадий удаления примесей зависит от качества конечного продукта. Таким способом выгодно получать свинец марок С2, С1 ГОСТ 3778-98. При получении свинца марок С00, С000 по ГОСТ 22861-93 таким методом процесс рафинирования становится длительным, многостадийными приведет к увеличению себестоимости в 1.5-2 раза. С развитием атомной промышленности в скором времени будет востребовано производство чистого свинца и сплавов Pb-Bi определенного состава, применяемых в качестве жидкометаллических теплоносителей [5].

В лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН ведутся комплексные исследования для создания научных основ электрохимической технологии рафинирования свинца в хлоридных расплавах. Изучены физико-химические свойства эквимольной смеси KCl-PbCl<sub>2</sub> [6, 7], кинетика электродных процессов при электроосаждении ионов свинца [8, 9], электрорастворение свинца из его сплавов [10].

В настоящей работе приведены результаты по апробированию технологии в электролизерах с токовой нагрузкой от 100 до 500 А.

Переход от лабораторной ячейки к промышленному электролизеру обычно связан с изменением тепловых и электрических полей, что в свою очередь существенно влияет на гидродинамическую обстановку внутри высокотемпературного аппарата. Для выяснения этих вопросов был изготовлен электролизер с токовой нагрузкой от 300 до 500 А и проведены его тепломеханические и технологические испытания.

В работах [11, 12] показано, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического анода отличается от значения средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность. Для обеспечения равномерного распределения силовых линий электрического поля по площади электродов были разработаны и протестированы три конструкции электролизеров.

### Электролизер с биполярным металлическим электродом

Установка электролитического рафинирования (рис.1) представляет собой емкость, которая по электролиту с помощью графитовой перегородки разделена на две части: анодную и катодную, а по металлу на три части: анодную, биполярную и катодную. Перегородка из графита со стороны катодной части экранирована изолятором. Анодный и катодный электролиты имеют электрический контакт через биполярный жидкометаллический электрод. Анодный металл через графитовый токоподвод и медные шины соединен с положительным полюсом источника постоянного тока. Отрицательный полюс источника через медные шины подключен к цилиндрическому графитовому катоду.

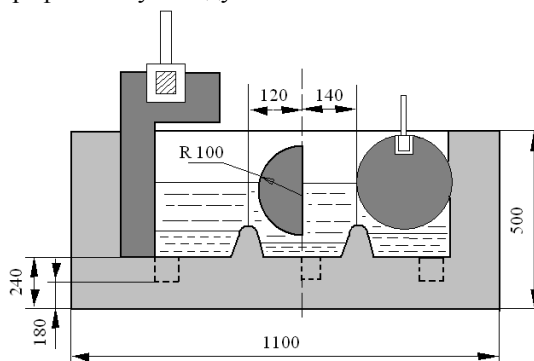


Рис.1. Конструкция электролизера с биполярным металлическим электродом

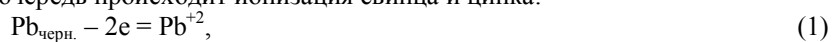
Стенки электролизера выполнены из огнеупорного бетона, состоящего из высокоглиноземистого коррозионностойкого цемента марки ВГКЦ-75-0.5 по ТУ 5737-006-00284345-99, и шамотной крошки. Толщина стенки не менее 200 мм. Снаружи металлический кожух из стального листа толщиной 10 мм.

Технологические процессы в данной конструкции аппарата можно представить следующим образом. На анод загружают черновой свинец с содержанием примесей, приведенным в табл.1.

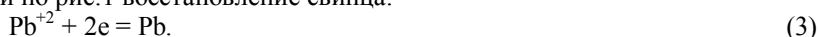
Таблица 1. Содержание примесей в анодном металле

Состав	Концентрация примесей, мас. %								
	Sb	Sn	Cu	Zn	Bi	Fe	As	Ag	Pb
№ 1	1.39	0.0006	<0.0003	0.0003	0.032	<0.0003	0.020	0.003	Ост.
№ 2	1.02	0.0004	<0.0003	0.0002	0.025	<0.0003	0.006	0.003	Ост.
№ 3	1.96	0.02	<0.0003	0.0003	0.016	0.008	0.005	0.003	Ост.

Согласно значениям условных стандартных потенциалов металлов под действием постоянного электрического тока на аноде в первую очередь происходит ионизация свинца и цинка:



а на поверхности графитовой перегородки по рис.1 восстановление свинца:



Выделившийся на графитовом электроде свинец стекает в биполярную часть. При этом поверхность металла в средней части электролизера принимает положительное значение и становится анодом. На нем повторно реализуются процессы (1) и (2), а на катоде процесс (3). В результате ведения электролиза свинец через расплавленную среду переходит с анода на катод, в то время как сурьма, олово, медь, висмут и мышьяк остаются на положительном электроде, постепенно увеличивая свое содержание в анодном сплаве. Цинк переходит в хлоридный расплав и остается в нем как составляющая электролита.

Для приготовления электролита использованы калий хлористый марки Ч по ТУ 2184-072-00209527 и свинец хлористый марки Ч по ГОСТ 4210-77. Материалы перед использованием просушены в течение 8 ч при температуре 373 К. Затем, исходя из соотношения хлоридов металлов в весовом отношении  $M_{\text{KCl}}:M_{\text{PbCl}_2}=1:2,5$ , был приготовлен электролит. В качестве анодного металла использован черновой свинец. Сушка футеровки осуществлена установкой в анодное и катодное пространства нихромового нагревателя с автоматическим управлением режима температуры. Прогрев проведен в течение 10 сут с постепенным увеличением температуры футеровки от 333 до 373 К и выдержке в течение 10 сут при 573 К.

По окончании сушки нагреватель удалили из электролизера. Отсеки для металла заполнили жидким свинцом марки С1 по ГОСТу и загрузили смесь хлоридов калия и свинца  $\text{KCl-PbCl}_2$ . Верхний уровень расплава находился на 150 мм выше уровня металла. После наплавления солей подогрев осуществили за счет тепла, выделившегося при прохождении электрического тока через электролит. Вид электролизера в работе изображен на рис.2а, б.

Съем катодного металла и загрузку анодного сплава производили по мере накопления рафинированного свинца. Отбор проб анодного и катодного сплава и электролита осуществляли ежесуточно. Анализ металла выполнили спектральным методом на приборе Spektrolab-M.



Рис.2. Внешний вид электролизера в рабочем состоянии при 803 К:  
а – вид спереди; б – вид сверху

При пуске электролизера в анодное и катодное пространство загрузили 100 кг электролита. Общий уровень расплава и металла установили по 22 см в каждом. Расплавленная смесь солей хлоридов калия и свинца смачивала материал корпуса электролизера и проникала внутрь пор. Происходила естественная пропитка футеровки электролитом. Скорость пропитки бетона расплавом оценили по расходу электролита в единицу времени при поддержании постоянного уровня электролита в анодном и катодном пространствах. По истечении трех суток установился постоянный уровень расплава в электролизере. Причем в первые сутки скорость проникновения электролита в поры футеровки составила 20 кг/сут, а во вторые и третьи по 11 кг/сут.

Рафинирование вели при следующих технологических параметрах:

анодная плотность тока.....	от 0.4 до 0.7 А/см <sup>2</sup>
катодная плотность тока.....	от 0.5 до 1.0 А/см <sup>2</sup>
концентрация сурьмы в анодном сплаве.....	от 2 до 34 мас. %
токовая нагрузка .....	от 300 до 500 А
общее напряжение на ванне.....	12-16 В
температура процесса .....	от 803 до 823 К

В процессе рафинирования происходит уменьшение концентрации сурьмы в катодном металле с 0.007 до 0.001 мас. % (табл.2), которая остается постоянной при дальнейшей работе электролизера в выбранном технологическом режиме. При этом в анодном металле наблюдается накопление таких примесей как висмут, мышьяк, серебро, кальций, так и сурьмы, как видно из табл.3.

За время испытаний концентрация сурьмы в анодном сплаве увеличилась с 1 до 34 мас. % (табл.3), в то время как концентрация сурьмы в катодном металле составляла на 4 порядка ниже, что подтверждают теоретические расчеты и лабораторные исследования. В результате испытаний получена опытная партия катодного свинца, соответствующего марки С1 по ГОСТу 3778-98.

**Таблица 2.** Химический состав катодного металла

$i_a$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , сут	Концентрация компонентов, мас. %						
		Sb	Sn	Bi	Fe	As	Ag	Ca
0.6	8	0.001	0.0006	<0.003	<0.0003	<0.0005	<0.0003	0.006
	9	0.001	0.0006					0.014
0.6-1.5	10	0.001	0.0005					0.008
0.4-1.3	11	0.001	0.0004					0.007
1.5	16	0.001	0.0006					0.015
	17	0.0008	0.0004	0.014				
	18	0.0006	0.0005	0.019				
	19	0.0007	0.0006	0.026				
	20	0.0004	0.0006	0.010				

**Таблица 3.** Химический состав анодного металла

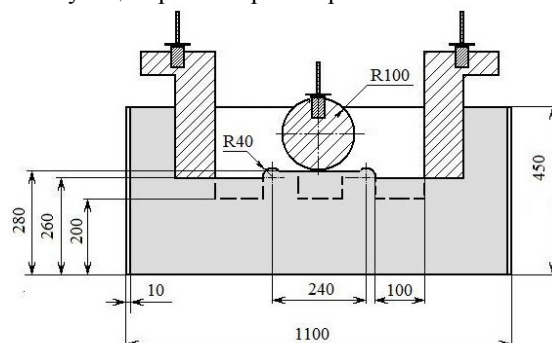
$i_a$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , сут	Концентрация компонентов, мас. %						
		Sb	Sn	Bi	Fe	As	Ag	Ca
0.6	8	2.3	0.002	0.06	<0.0003	0.03	0.005	0.018
	9	5.5	0.002	0.13		0.08	0.012	0.013
0.6-1.5	10	6.7	0.002	0.16		0.10	0.014	0.021
0.4-1.3	11	8.6	0.002	0.20		0.14	0.017	0.022
1.5	16	5.7	0.001	0.13		0.09	0.008	0.022
	17	6.4	0.002	0.14	0.0030	0.10	0.009	0.038
	18	13.2	0.003	0.29	<0.0003	0.22	0.022	0.060
	19	22.9	0.002	0.36	<0.0003	0.25	0.040	0.080
	20	33.1	0.002	0.43	0.0025	0.31	0.040	0.010



*Рис.3. Опытная партия свинца*

### Электролизер с двумя анодами и одним катодом

Для снижения межэлектродного расстояния и увеличения производительности разработана конструкция электролизера с двумя анодами и одним катодом. Установка электролитического рафинирования (рис.4) представляет собой емкость, которая по электролиту с помощью графитового анода разделена на две части и по металлу с помощью барьеров из бетона разделена на два анодных металла и общий катодный металл. Анодный металл через графитовые токоподводы и медные шины соединен с положительным полюсом источника постоянного тока. Отрицательный полюс источника через медные шины подключен к цилиндрическому графитовому катоду, расположенному в центре электролизера.



*Рис.4. Конструкция электролизера с двумя анодами и одним катодом*

Корпус электролизера выполнен из бетона, так же как и первый вариант. В качестве анодного металла использовали свинцово-висмутовый сплав (табл.4), измельченный до кусочков массой 1-2 кг. Загрузку свинцово-висмутового сплава осуществили с таким расчетом, чтобы колебания уровня металла в анодном пространстве не превысили 1 см.

**Таблица 4.** Содержание примесей в анодном металле

№	Bi	Sb	Fe	Mg	Ca	Zn	Ag	Pb
1	1.62	0.006	$7 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.003	0.80		
2	1.70	0.130	$9 \cdot 10^{-3}$	–	0.95	11.2		
3	1.98	$\leq 0.010$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.55	0.87	12.4		
4	3.88	$\leq 0.010$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.80	1.30	15.4	$\leq 0.01$	Ост.
5	2.99	$\leq 0.010$	$4 \cdot 10^{-3}$	0.70	1.10	13.7		
6	0.90	0.007	0.036	0.10	2.40	16.0		

Выгрузку катодного металла производили периодически по мере накопления свинца в катодной емкости или 3 раза в сутки согласно расчетам. Готовый продукт извлекали из электролизера специальным ковшом, выливали в изложницу, охлаждали и взвешивали. По весу катодного свинца определяли количество свинцово-висмутового сплава для загрузки в анодное пространство электролизера. Контроль качества конечных продуктов вели с помощью отбора проб анодного и катодного металлов, а также электролита. Отбор проб производили 1 раз в сутки.

Вид электролизера после выполнения мероприятий по программе запуска и выхода на технологический режим изображен на рис.5.

Опытные испытания электролизера провели в течение 14 сут в расплаве из хлоридов калия и свинца. Ниже приведен интервал технологических параметров, который определили из данных по равновесным потенциалам свинцово-висмутовых сплавов, поляризационных кривых и выходу по току:

анодная плотность тока..... от 0.4 до 0.7 А/см<sup>2</sup>  
 катодная плотность тока.....от 0.7 до 1.5 А/см<sup>2</sup>  
 массовая доля висмута в анодном сплаве.....от 2 до 14%  
 токовая нагрузка .....от 300 до 500 А  
 общее напряжение на ванне.....7-8 В  
 температура процесса .....от 803 до 823 К



*Рис.5. Внешний вид электролизера в рабочем состоянии*

В процессе рафинирования происходит уменьшение массовой доли висмута в катодном металле до 0.01%. Содержание остальных примесей снижается и остается на уровне точности определения. В анодном металле происходит накопление таких примесей, как висмут, сурьма и серебро, другие примеси в сумме увеличиваются до 0.005%. За время испытаний массовая доля висмута в анодном сплаве увеличилась с 1 до 14% в то время как концентрация висмута в катодном металле составляла на 3 порядка ниже. По технологическим параметрам можно отметить тот факт, что при такой конструкции электролизера общее напряжение на ванне уменьшилось в 2 раза при той же токовой нагрузке.

#### **Электролизер с пористой диафрагмой**

Для существенного снижения межполюсного расстояния разработана конструкция электролизера с пористой керамической диафрагмой. Установка (рис.6) для электролитического рафинирования металлического свинца содержит помещенную в корпус электролизера пористую керамическую диафрагму (3),

выполненную в виде емкости, в которую помещается жидкий металл, как один из электродов, в нашем случае катод. Другой электрод (анод) вертикально размещен вокруг диафрагмы в графитовом тигле (1). Стенки емкости диафрагмы имеют направленные поры от одной стенки к другой. Эти поры заполняются расплавленным электролитом и служат транспортной средой для ионов свинца.

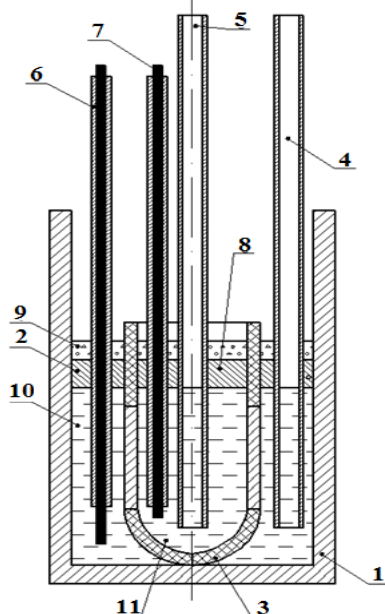


Рис.6. Конструкция электролизера с пористой диафрагмой:

1 – графитовый тигель; 2 – графитовая шайба для анодного тигля; 3 – диафрагма (катодный тигель); 4 – алундовая трубка для добавления анодного свинца в анодное пространство; 5 – алундовая трубка для откачки катодного свинца из катодного пространства; 6 – токоподвод в анодное пространство; 7 – токоподвод в катодное пространство; 8 – графитовая шайба для диафрагмы (катодного тигля); 9 – электролит  $KCl-PbCl_2$ ; 10 – анодный металл; 11 – катодный металл.

Рафинирование проводили при четырех плотностях тока 0,3, 0,5, 0,8 и 1,1  $A/cm^2$  при температуре 823 К. При каждой плотности тока процесс вели непрерывно в течение нескольких суток. Стационарный потенциал во время токовой нагрузки изменялся незначительно в соответствии с уровнями катодного и анодного металлов и равнялся 1,0, 1,3, 1,5, 2,0 В для плотностей тока 0,3, 0,5, 0,7, 1,0  $A/cm^2$  соответственно.

Химический состав исходного свинца и катодного продукта электрорафинирования при плотности тока 1,0  $A/cm^2$  приведены в табл.5.

Таблица 5. Содержание примесей в исходном и катодном металле

Металл	Содержание компонентов, мас. %							
	Sb	Sn	Bi	Zn	Fe	As	Ag	Pb
Исходный	1.39	0.0006	0.032	<0.0003	<0.0003	0.02	0.003	Ост.
Катодный	0.0004	0.0006	<0.003	<0.0003	<0.0003	<0.0005	<0.0003	Ост.

Как видно из данных таблицы, полученный на катоде свинец содержит в мас. %: <0.0003 Ag; <0.003 Bi; <0.0005 As; 0.0006 Sn; 0.0004 Sb и может быть востребован для применения в качестве теплоносителя.

### Заключение

Разработаны и проведены испытания трех видов конструкций электролизеров для электрорафинирования свинца, полученного из вторичных материалов. Испытания показали, что в электролизере оригинальной конструкции с вертикально расположенными электродами за счет уменьшения межэлектродного расстояния напряжение на ванне снижено в 5 раз.

### Литература

1. Lamm K.F. Aufarbeitung von AkkuschrattErsteDuisburger Recycling-Tage // Ed. Agst. 1984. P. 233-253.
2. Modernisation of the lead acid battery scrap smelting technology at "Orzel Bialy" S.A. / S. Gizicki, Z. Smieszek, J. Chernecki et al. // Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials / ed. by D.L.Stewart, Jr, J.S.Davy, R.L.Stephens. TMS, 2000. P. 121-131.
3. Siegmund A.H.-J. Primary lead production – A survey of existing smelters and refineries // Lead-Zinc 2000 / Ed. J.E. Dutrizacet. al. TMS, 2000. P. 55-116.

4. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Metallurgy, 1977. 280 с.
5. Sahu S.K., Ganesan R., Gnanasekaran T. Studies on the phase diagram of Pb-Fe-O system and standard molar Gibbs energy of formation of 'PbFe<sub>5</sub>O<sub>8.5</sub>' and Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 426. P. 214-222.
6. Empirical evaluation and experimental investigation of chloride-oxide melts electrical conductivity of the system KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO / A. Redkin, P. Arkhipov, A. Efremov, A. Apisarov // Summaries 2 of the 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA (28 August – 1 September 2010). Prague, P. 697.
7. Electrical conductivity, density and molar volume of KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO molten mixtures / A. Apisarov, P. Arkhipov, Yu.P. Zaikov, A. Efremov, N. Kulik, A. Redkin // Summaries 2 of the 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA (28 August – 1 September 2010). Prague, P. 704.
8. Cathode processes in KCl-PbCl<sub>2</sub> melt / Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, Yu.R. Khalimullina, V.V. Ashikhin // Proceedings of the 9th Israeli-Russian Bi-National Workshop 2010 (Belokurikha, 25-30 July 2010). P. 186-197.
9. The electrodeposition of lead in LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> and LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO melts / P. Pershin, Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161(14): D824-D830; doi:10.1149/2.0051501jes.
10. Modeling of anodic dissolution of Pb-Sb alloys in chlorides melts / Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, Yu.R. Khalimullina, A.P. Khramov // Proceedings of the 6th International Conference on Mathematical and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2010 (23-27 August, Ariel). P. 65-73.
11. Ефремов А.Н., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического анода и в объеме электролита PbCl<sub>2</sub>-KCl // Известия вузов. Цветная металлургия. 2007. № 3. С.12-19.
12. Ефремов А.Н., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Моделирование электрического поля в электролизере с жидкометаллическим анодом // Расплавы. 2012. № 5. С. 37-42.

#### **Сведения об авторах**

**Халимуллина Юлия Ринатовна,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, Yu.Halim@ihte.uran.ru

**Архипов Павел Александрович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, arh@ihte.uran.ru

**Першин Павел Сергеевич,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, paffka@ihte.uran.ru

**Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

**Khalimullina Yuliya Rinatovna,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, Yu.Halim@ihte.uran.ru

**Arkhipov Pavel Aleksandrovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, arh@ihte.uran.ru

**Pershin Pavel Sergeevich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, paffka@ihte.uran.ru

**Zaikov Yurii Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the RAS; Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

УДК 621.793.6

## **ГАЛЬВАНО-ТЕРМОДИФУЗИОННОЕ БОРИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ**

**Я.Б. Чернов<sup>1</sup>, Е.С. Филатов<sup>1,2</sup>, К.Р. Каримов<sup>1</sup>, В.В. Чебыкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

#### **Аннотация:**

Исследован процесс термодиффузионного борирования в расплаве на основе хлорида кальция с добавкой оксида бора с применением реверсированного тока. Определены основные температурные, концентрационные и токовые параметры процесса. Металлографическим методом определен фазовый состав покрытия.

#### **Ключевые слова:**

солевой расплав, хлорид кальция, оксид бора, реверсированный ток, плотность тока, покрытие, фазовый состав.

# ELECTROLYTIC THERMAL DIFFUSION BORONIZING OF STEELS

Ya.B. Chernov<sup>1</sup>, E.S. Filatov<sup>1,2</sup>, K.R. Karimov<sup>1</sup>, V.V. Chebykin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

## Abstract

We have investigated the process of thermal diffusion boriding in the melt on the basis of calcium chloride with the addition of boron oxide with the use of reversed current, and determined core temperature, concentration and current process parameters. Metallographic method was employed to determine the phase composition of the coating.

## Keywords:

molten salt, calcium chloride, boron oxide, reversionary current, current density, coating phase composition.

## Введение

Различные способы электролитического борирования стальных деталей в расплаве буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) известны давно [1, 2]. Реверсированный ток при этом используется для интенсификации процесса борирования. Однако недостатком таких способов является метод – это, прежде всего, использование дорогостоящего порошка бора, а также то, что расплав буры является тугоплавким и, кроме того, токсичным. Расплав буры растворяет кирпичную футеровку электродной соляной ванны, делая невозможным использование таких ванн. По этой причине борирование в расплаве буры проводят в печах-ваннах сопротивления, потребляющих значительно больше электроэнергии. Установлено, что наибольший эффект интенсификации борирования стали в расплаве буры наступает при следующих параметрах импульсов: анодного  $\tau_a = 0.4\text{ с}$ ; катодных  $\tau_k = 0.8\text{ с}$ ;  $1.4\text{ с}$ ;  $1.8\text{ с}$ , при плотности тока в катодном импульсе  $i_k = 0.2\text{--}0.4\text{ А/см}^2$ , в анодном  $i_a \leq 0.2\text{ А/см}^2$ . Оптимальный период реверсирования составляет  $1.2\text{--}2\text{ с}$ , общая длительность электролиза –  $2\text{ ч}$ .

Известен также способ циклического электролитического борирования углеродистых сталей в расплаве буры [3, 4]. Суть этого способа заключается в прерывании тока электролиза с последующей паузой, при этом длительность токового импульса вдвое больше длительности паузы, например, ток  $40\text{--}60\text{ мин.}$ , затем пауза  $20\text{--}30\text{ мин.}$  Катодная плотность тока поддерживается постоянной на уровне  $0.2\text{ А/см}^2$ . Температура процесса не выше  $920^\circ\text{C}$ , так как при более высоких температурах происходит рост зерен стали и ухудшение механических свойств детали в целом. В результате такого способа интенсификации скорость роста боридного слоя увеличивается на  $10\text{--}15\%$ . Но боридный слой менее хрупкий, так как он состоит из нижнего борида  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Интенсификация процесса борирования объясняется тем, что во время паузы пассивирующий осадок разрыхляется, улучшая доступ ионов бора к поверхности стали с последующим разрядом до состояния адсорбированных атомов, способных к диффузии в приповерхностный слой стали с образованием диффузионного слоя.

Исходя из современных представлений электрохимии оксидных расплавов, в основе процесса борирования лежит реакция разряда ионов  $\text{B}^{3+}$  из комплексов  $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$  на поверхности железного (стального) катода:



Из реакции видно, что образование тугоплавкого метабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  происходит одновременно с образованием атомов бора, диффундирующих в железо. Скорости диффузии бора в железо соответствует определенная предельная катодная плотность тока порядка  $0.03\text{--}0.05\text{ А/см}^2$ : если она превышена, то избыточные атомы бора образуют кристаллы, которые вместе с метаборатом формируют на поверхности катода и вблизи нее пассивационный слой, который растет в толщину и постепенно снижает величину тока электролиза до неприемлемо низких величин, фактически прекращая процесс борирования.

На основе изучения известных методов борирования и сравнения их достоинств и недостатков в настоящей работе исследован способ борирования в расплаве  $\text{CaCl}_2$  с добавкой оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Доля галогенида составляет  $95 \dots 99\text{ мас. \%}$ , доля оксида бора –  $1 \dots 5\%$ . Процесс борирования проводился с помощью реверсированного постоянного тока. Оптимальные величины катодной и анодной плотностей тока составили  $0.2\text{ А/см}^2$ . Катодом являлась насыщаемая поверхность, анодом – графит.

Для проведения экспериментов по борированию с реверсированием тока была создана установка, состоящая из программатора ПР-8 и выпрямителя тока на  $10\text{ А}$ .

В корундовый тигель наплавлено при температуре  $900^\circ\text{C}$   $800\text{ г}$  предварительно просушенного при  $200^\circ\text{C}$  хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), в расплав добавлен плавильный оксид бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в количестве  $25\text{ г}$  из расчета  $1\%$  (вес.) бора (В) –  $7.5\text{ г}$ . В расплав вставлен катод из Ст.20 площадью  $10\text{ см}^2$  и графитовый анод площадью  $40\text{ см}^2$ . Для раскисления расплава проведен очистной электролиз при катодной плотности тока  $i_k = 0.2\text{ а/см}^2$ ,  $\tau = 20\text{ мин.}$  Ток электролиза  $i_k = 2\text{ А}$ . На поверхности расплава началось бурное появление всплесков водорода (вскипание), постепенно расплав “успокоился”, выделение всплесков прекратилось через  $15\text{ мин.}$  Расплав готов к эксперименту.

Для проведения экспериментов был выбран режим, при котором происходит интенсификация электролитического борирования сталей [3], т.е.:  $i_k = 0.2\text{ а/см}^2$ ,  $\tau = 1.5\text{ с}$  и  $i_a = 0.2\text{ а/см}^2$ ,  $\tau = 0.4\text{ с}$ . Результаты представлены в табл.

Из таблицы видно, что после  $10\text{ ч}$  работы расплава (электролиз с реверсированием тока) начинается уменьшение боридных слоев и увеличение пористости по всей толщине фазы  $\text{FeB}$ .

Толщина диффузионных боридных слоев на сталях (электролиз с реверсированием тока) в зависимости от времени работы расплава  $\text{CaCl}_2 + 1\%$  (вес.) бора –  $3\% \text{B}_2\text{O}_3$

Время работы расплава	Сталь	Борирование $850^\circ\text{C}$ , 2 ч				Борирование $900^\circ\text{C}$ , 2 ч			
		рис. №	привес, $\text{г}/\text{см}^2$	толщина боридного слоя, $\mu\text{м}$	фазы $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ , $\mu\text{м}$	рис. №	привес, $\text{г}/\text{см}^2$	толщина боридного слоя, $\mu\text{м}$	фазы $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ , $\mu\text{м}$
До 4 ч	Армко-железо	1	0.0056	86	38 / 48	2	0.0061	115	53 / 62
	20	–	0.0025	77	38 / 39	4	0.0063	120	62 / 58
	50	–	0.0013	72	34 / 38	–	0.0069	110	55 / 55
	У8	–	0.0045	67	24 / 43	–	Сколы слоя	101	62 / 46
До 8 ч	20	3	0.0055	81	43 / 38	–	0.0188	125	72 / 53
	50	5	0.0098	82	48 / 34	6	0.0099	120	57 / 63
	У8	7	0.0054	72	48 / 24	8	0.0091	115	72 / 43
До 12 ч	20	–	0.0045	77	28 / 49	–	0.0040	96	15 / 81
	50	–	0.0052	77	34 / 43	–	0.0043	72	Пористый слой
	У8	–	0.0062	96	Пористый слой	–	0.0052	86	То же

На рисунках 1-8 показаны фотографии боридных слоев на сталях, полученных электролизным борированием с применением реверсированного тока в расплаве  $\text{CaCl}_2 + (1\% \text{ (вес.) бора} - 3\% \text{B}_2\text{O}_3)$  по режиму: температура  $850\text{--}900^\circ\text{C}$ , время 2 ч,  $i_k = 0.04 \text{ а}/\text{см}^2$ ,  $\tau = 1.5 \text{ с}$ ,  $i_a = 0.04 \text{ а}/\text{см}^2$ ,  $\tau = 0.4 \text{ с}$  (x 250).

Представленные в данной работе способы электролизного борирования железа и сталей в солевых расплавах на основе хлорида кальция с малым содержанием оксида бора применимы для борирования стальных деталей машин и инструмента с целью повышения их износостойкости.

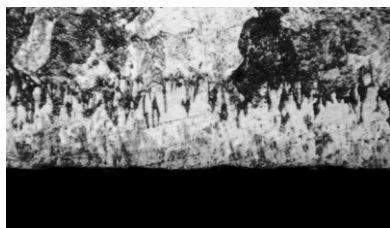


Рис.1. Армко-железо + В,  $850^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $86 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 38 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 48 \mu\text{м}$



Рис.2. Армко-железо + В,  $900^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $115 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 52.8 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 62 \mu\text{м}$

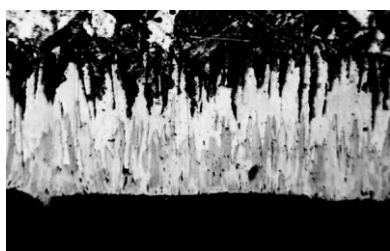


Рис.3. Ст. 20 + В,  $850^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $81 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 43 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 38 \mu\text{м}$

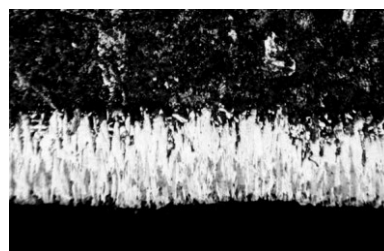


Рис.4. Ст. 20 + В,  $900^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $120 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 62 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 58 \mu\text{м}$

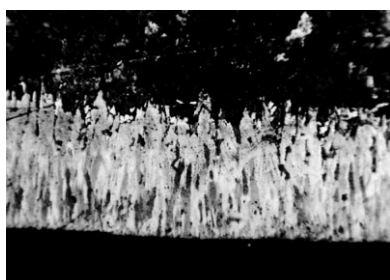


Рис.5. Ст. 50 + В,  $850^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $81 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 48 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 34 \mu\text{м}$

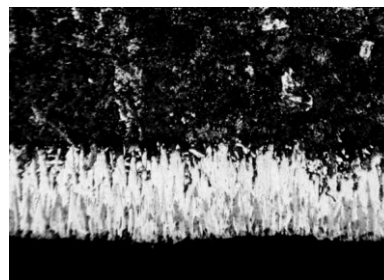


Рис.6. Ст. 50 + В,  $900^\circ\text{C}$ , 2 ч. Толщина боридного слоя –  $120 \mu\text{м}$ ,  $\text{FeB} - 57 \mu\text{м}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B} - 63 \mu\text{м}$



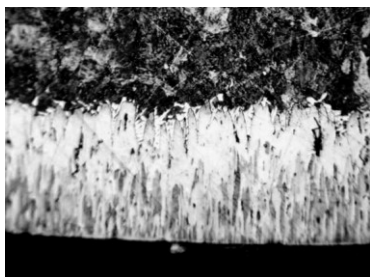


Рис.7. Ст. У8 + В, 850°C, 2 ч. Толщина боридного слоя – 72 мкм, FeB – 48 мкм, Fe<sub>2</sub>B – 24 мкм

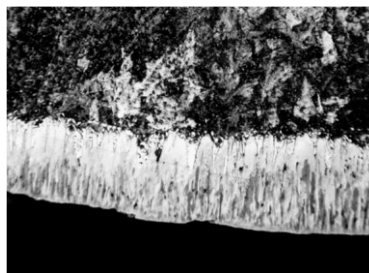


Рис.8. Ст. У8 + В, 900°C, 2 ч. Толщина боридного слоя – 115 мкм, FeB – 72 мкм, Fe<sub>2</sub>B – 43 мкм

Предлагаемые расплавы  $\text{CaCl}_2 + 3\text{-}5\% \text{B}_2\text{O}_3$  (1-1.5% В) предназначены для электролизного борирования стальных деталей машин и инструмента в серийных среднетемпературных электродных соляных ваннах типа СВС, футерованных корундовым кирпичом, и с односторонним расположением электродов, применяющихся в промышленности для безокислительного разогрева металла под закалку при температуре 850-980°C в течение 1-3 ч в зависимости от марки стали и толщины слоя.

При электролизном борировании в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 5\% \text{B}_2\text{O}_3$  (1.5% В) при  $i_k = 0.01\text{-}0.02 \text{ А/см}^2$  и температуре 850-950°C на сталях образуются в основном однофазные (Fe<sub>2</sub>B) боридные слои, двухфазные слои (Fe<sub>2</sub>B и FeB) начинают образовываться при  $i_k = 0.03\text{-}0.2 \text{ А/см}^2$ , при этом чем выше катодный ток, тем больше на стальном образце налипает осадок, который состоит из порошка бора и метабората кальция. Осадок замедляет процесс борирования стали и при отмывке борированного образца в воде смывается в виде черного порошка аморфного бора. Большой унос бора, и расплав обедняется по общему бору. При электролизно-циклическом борировании в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 5\% \text{B}_2\text{O}_3$  (1.5% В) при  $i_k = 0.1\text{-}0.2 \text{ А/см}^2$  и температуре 850-950°C на сталях образуются в основном однофазные (Fe<sub>2</sub>B) боридные слои, двухфазные слои (Fe<sub>2</sub>B и FeB) при этих же плотностях тока образуются при меньшей выдержке образцов в расплаве без тока и увеличении количества циклов [1]

При электролизном борировании с реверсированием тока по токовому режиму, описанному в экспериментах, толщина боридных покрытий, полученных за 2 ч в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 3\% \text{B}_2\text{O}_3$  (1% В), сравнима с жидкостным в расплаве 79%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 15\% \text{NaCl} + 6\% \text{В}$ , электролизным и электролизно-циклическим в расплаве  $\text{CaCl}_2 + 5\% \text{B}_2\text{O}_3$  (1.5% В) способами, полученными за 3 ч при одной и той же температуре. Таким образом, борирование сталей при электролизе с реверсированием тока ускоряется примерно на 30%, при этом боридные слои по качеству более плотные, меньше выражена иглообразность боридного слоя.

## Литература

1. Пат. 2215060 Рос. Федерация, МПК С23С8/42, С25С8/66/. Состав расплава для борирования / Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И.; Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. № 2001135997/02; заявл. 28.12.2001; опубл. 27.10.2003.
2. Пат. 2007498 Рос. Федерация, МПК с1(51)5 С23С8/42/. Расплав для жидкостного борирования стальных деталей / Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Щемелев А.В., Прудников А.Н., Харченко Н.Г., Керешун Р.Т.; Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. № 4850595/02; заявл. 16.07.90; опубл. 15.02.94, Бюл. № 3.
3. Афанасьев А.А. Интенсификация электролизного борирования сталей реверсированным током // Тезисы докладов IV Кольского семинара по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты, 1983. С. 60-61.
4. Афанасьев А.А. Математическое моделирование катодных процессов при электролизном борировании сталей // Материалы Международной научно-практической конференции (Новочеркасск, ноябрь, 2002 г.). С. 47.

## Сведения об авторах

### Чернов Яков Борисович,

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, yakov.chernov@bk.ru

### Филатов Евгений Сергеевич,

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН; Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, e.filatov@ihite.uran.ru

### Каримов Кирилл Рауильевич,

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, karimov.kirill@gmail.com

### Чебыкин Виталий Васильевич,

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, V.Chebykin@IHTE.uran.ru

### Chernov Jakov Borisovich,

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, yakov.chernov@bk.ru

### Filatov Evgeni Sergeevich,

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS; Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, e.filatov@ihite.uran.ru

### Karimov Kirill Rauiljevich,

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, karimov.kirill@gmail.com

### Chebykin Vitali Vasiljevich,

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, V.Chebykin@IHTE.uran.ru

## СЕКЦИЯ 4

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 535.375, 543.424

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЦИНКОМ

*Л.А. Алешина, Д.В. Логинов, Я.И. Щербанич*

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

### Аннотация

Рентгенограммы порошковых образцов ниобата лития регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 на монохроматизированном медном излучении. Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры легированного цинком ниобата лития. Показано, что с возрастанием количества цинка в расплаве от 6 до 7 мол. % периоды и объем элементарной ячейки уменьшаются, затем имеет место возрастание этих величин: в образце, полученном при концентрации цинка в расплаве, равной 7.8 мол. %, они достигают значений, соответствующих концентрации в расплаве, равной 6.76%. Установлено, что во всех исследованных образцах цинк внедряется в вакантные в конгруэнтном кристалле позиции лития. В образце, полученном при концентрации цинка в расплаве, равной 6.12 мол. %, ниобия в позициях лития нет.

### Ключевые слова:

*рентгенография, метод Ритвельда, ниобат лития, легирование.*

## X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF POWDERED SAMPLES OF LITHIUM NIOBATE DOPING WITH ZINC

*L.A. Aleshina, D.V. Loginov, Ja.I. Scherbanich*

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

### Abstract

X-ray powder pattern of lithium niobate have been registered on the DRON-6 diffractometer on  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The periods of a crystal lattice and models of atomic structure of lithium niobate doping by zinc are refined by means of the method of the full-profile analysis of X-ray pattern. It is shown that with increase of amount of zinc in fusion from 6 to the 7th mol % the periods and volume of the unit cell decrease. In the sample synthesized in fusion with zinc concentration 7.8 mol % these values decrease and reach the values corresponding to zinc concentration 6.76 mol %. It is established that in all studied samples zinc is located in the vacant lithium positions in a congruent crystal. In the sample synthesized in fusion with concentration of zinc 6.12 mol %, niobium is absent from the lithium positions.

### Keywords:

*X-ray powder pattern, Rietveld method, lithium niobate, doping.*

В данной работе методами рентгенографии выполнены исследования особенностей структуры конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных катионами цинка.

Образцы для исследований были предоставлены Лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС). Методики приготовления шихты и выращивания кристаллов подробно описаны в [1].

Рентгенографические эксперименты выполнялись на установке ДРОН-6 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограмма регистрировалась в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $145^\circ$ . Шаг счетчика в областях отражений составлял  $0.02^\circ$ , в областях фона –  $0.2^\circ$ .

Рентгенограммы всех образцов соответствовали рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии  $R3cN$  – гексагональная установка. Типичная для исследуемых кристаллов дифракционная картина приведена на рис.1.

Однако при углах рассеяния  $\sim 11.8$ ,  $16.2$  и  $17.2^\circ$  (межплоскостные расстояния  $d_{hkl} = 7.51 \pm 0.02$ ,  $5.45 \pm 0.01$ ,  $5.12 \pm 0.05$  Å соответственно) наблюдаются следы отражений от второй фазы. Высота первой, наиболее интенсивной, линии данной фазы  $\sim 80$  имп/с, тогда как высота первой линии ниобата лития  $\sim 8600$  имп/с. В остальной области рентгенограммы даже слабых дополнительных отражений не наблюдается.

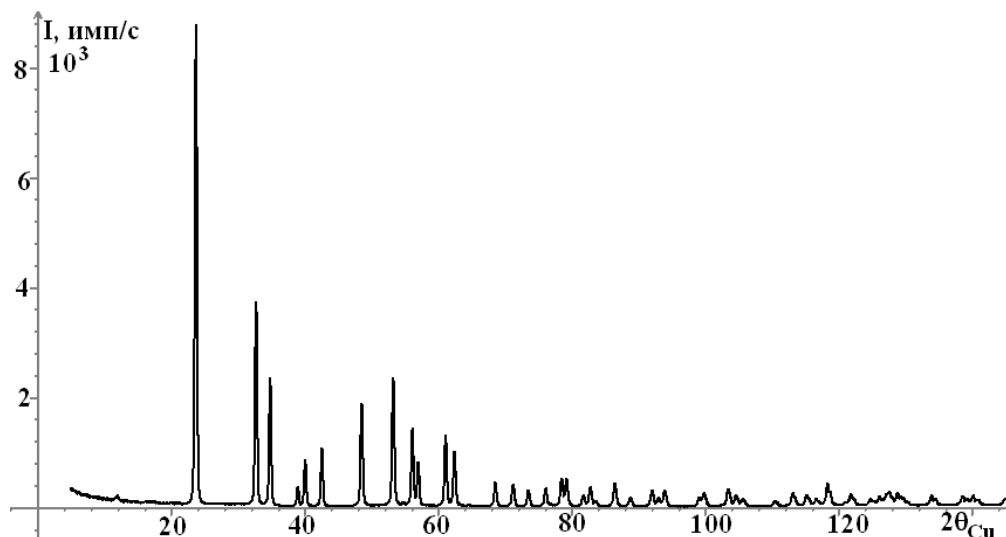


Рис.1. Рентгенограмма ниобата лития, полученного при концентрации цинка в расплаве 6.76 мол. %

Уточнение профильных характеристик рентгенограмм и структурных характеристик исследуемых образцов проводилось методом Ритвельда с использованием программного комплекса PDWin. Образец рассматривали как однофазный, считая, что нет интенсивных линий второй фазы, совпадающих по положениям с линиями ниобата лития.

На первом этапе обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) уточнялись периоды элементарной ячейки (одни из наиболее важных профильных параметров рентгенограмм), характеристики формы профилей дифракционных линий и параметры полинома фона.

В таблице 1 приведены уточненные значения периодов ( $a$ ,  $c$ ) и объема ( $V$ ) элементарной ячейки образцов (в скобках указана погрешность в последней значащей цифре), а также концентрации цинка в расплаве ( $C_p$ ) и в верхней части кристалла ( $C_b$ ). Значения концентраций и номера образцов соответствуют данным, предоставленным докт. техн. наук, руководителем лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС М.Н. Палатниковым.

**Таблица 1.** Периоды и объем элементарной ячейки, а также концентрации цинка в расплаве и верхней части кристалла

№ образца	3	5	7	8
$a, \text{Å}$	5.1519(3)	5.1502(2)	5.1475(1)	5.1503(2)
$c, \text{Å}$	13.8656(2)	13.8601(1)	13.8508(5)	13.8614(2)
$V, \text{Å}^3$	318.72(0)	318.38(0)	317.84(2)	318.43(0)
$C_p$ , мол %	6.12	6.76	6.99	7.8
$C_b$ , мол %	4.54	5.19	4.76	5.19

На рисунке 2 представлены зависимости периодов и объема элементарной ячейки от концентрации цинка в расплаве.

Из анализа данных табл.1 и рис.2 видно, что с возрастанием концентрации цинка в расплаве до 7 мол. % оба периода элементарной ячейки синтезированных образцов уменьшаются и, как следствие, уменьшается ее объем. При дальнейшем росте концентрации (до 7.8 мол. %) происходит возрастание периодов и объема (образец 8) до значений, соответствующих концентрации в расплаве, равной 6.76% (образец 5). Следует отметить, что при этом у обоих указанных образцов концентрации цинка в кристалле равны.

На втором этапе расчета уточнялись структурные параметры кристаллов: координаты атомов в элементарной ячейке:  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ , коэффициенты заполнения позиций и изотропные или анизотропные значения параметров теплового движения атомов  $B_{ij}$ . После каждого уточнения структурных характеристик проводились уточнения профильных.

В качестве исходных данных служили координаты атомов и параметры теплового движения, полученные в работах [2-5] для конгруэнтных и легированных кристаллов.

Рассматривались различные модели дефектов в конгруэнтных кристаллах ниобата лития, подробное описание которых дано в [5], и модели размещения легирующих элементов в них [2-5]. В табл.2 приведены минимальные достигнутые значения факторов недостоверности, а в табл. 3, 4 – соответствующие им значения уточненных структурных характеристик.

Весовой профильный ( $R_{wp}$ ) и профильный ( $R_p$ ) факторы недостоверности, а также критерий Goff, рассчитаны по стандартным формулам, приведенным в [6]. Возможно, что высокие значения профильных факторов недостоверности  $R_{wp}$ ,  $R_p$  частично обусловлены наличием второй фазы.

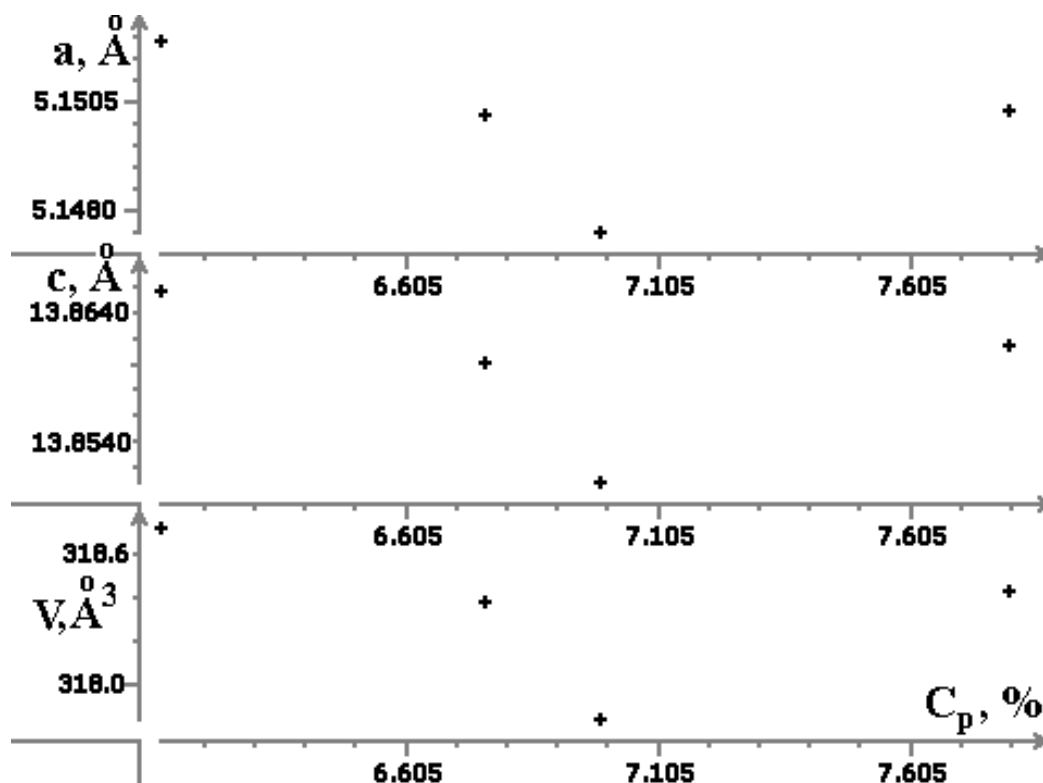


Рис.2. Концентрационная зависимость периодов и объема элементарной ячейки

Таблица 2. Факторы недовольности, характеризующие степень несовпадения профилей экспериментальной и рассчитанной по уточненным данным рентгенограмм

№ образца	3	5	7	8
$R_{wp}, \%$	22.6	9.7	11.9	17.6
$R_p, \%$	16.0	7.4	9.06	13.4
GofF	0.59	1.30	1.55	0.47

Таблица 3. Уточненные значения координат атомов и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах ниобата лития, легированного цинком

ID	G	x/a	y/b	z/c	ID	G	x/a	y/b	z/c
Образец 3					Образец 5				
Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000
O1	1.00	0.0540	0.3450	0.0650	O1	1.00	0.0511	0.3539	0.0659
Li1	0.95	0.0000	0.0000	0.2790	Li1	0.91	0.0000	0.0000	0.2790
–	–	–	–	–	Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2707
Zn	0.01	0.0000	0.0000	0.2800	Zn	0.04	0.0000	0.0000	0.2800
Образец 7					Образец 8				
Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	Nb1	1.00	0.0000	0.0000	0.0000
O1	1.00	0.0540	0.3450	0.0650	O1	1.00	0.0540	0.3450	0.0650
Li1	0.94	0.0000	0.0000	0.2790	Li1	0.94	0.0000	0.0000	0.2790
Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2800	Nb2	0.01	0.0000	0.0000	0.2800
Zn	0.05	0.0000	0.0000	0.2800	Zn	0.05	0.0000	0.0000	0.2800

Результаты, представленные в табл.1, показывают, что во всех исследованных образцах цинк занимает вакантные в конгруэнтном кристалле позиции лития. Вакантных мест в позиции ниобия нет. В образце, полученном при минимальной концентрации цинка в расплаве (6.12 мол. %), цинк вытесняет избыточные атомы ниобия из позиций лития, при этом сохраняются литиевые вакансии и электронейтральность кристалла. В остальных образцах дефекты замещения лития ниобием сохраняются, а концентрация цинка в позициях лития практически соответствует концентрации его в кристалле.

Уточнение параметров теплового движения (табл.4) показали, что необходимо учитывать анизотропный характер колебаний атомов в кристаллах ниобата лития.

**Таблица 4.** Анизотропные параметры теплового движения атомов  $B_{ij}$ , Å<sup>2</sup>

$ID3$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Образцы 3, 7, 8						
Nb1	0.237	0.237	0.024	1.184	0.000	0.000
O1	0.079	0.158	0.047	-0.316	0.000	0.000
Li1	1.105	1.105	0.047	0.553	0.000	0.000
Zn	0.003	0.237	0.237	0.079	0.000	0.000
Образец 5						
Nb1	0.211	0.211	0.262	0.000	0.000	0.000
O1	0.079	0.158	0.047	-0.316	0.000	0.000
Li1	1.731	1.731	2.887	0.000	0.000	0.000
Nb2	0.003	0.003	0.237	0.000	0.000	0.000
Zn	0.003	0.003	0.237	0.000	0.000	0.000

Таким образом, минимальные значения объема и периодов элементарной ячейки наблюдаются у кристаллов, полученных при концентрации цинка в расплаве, равной 7 мол. %. Атомы цинка замещают атомы лития в его вакантных позициях, при этом часть вакансии лития в образцах, полученных при концентрациях цинка в расплаве, больших 6.12%, занята избыточными атомами ниобия.

#### Литература

1. Выращивание сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, В.И. Скиба, Н.В. Сидоров, И.Н. Ефремов // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428-432.
2. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл / Т.С. Черная, Б.А. Максимов, Т.Р. Волк, Н.М. Рубинина, В.И. Симонов // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, вып. 2. С. 110-113.
3. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т.С. Черная Т.Р. Волк, И.А. Верин, В.И. Симонов // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612-617.
4. Neutron and X-ray study of stoichiometric and doped  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}0.08$  / S. Sulyanov, B. Maximov, T. Volk, H. Boysen, J. Schneider, N. Rubinina, T. Hansen // Appl. Phys. A. 2002. 74. P. 1031-1033.
5. Упорядочение катионов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и твердых растворов на его основе / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, В.М. Воскресенский, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247-252.
6. Программа "Rietveld" / ОАО «Научно-производственное предприятие "Буревестник"». СПб., 2006.

#### Сведения об авторах

**Алешина Людмила Александровна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, alkfft@mail.ru

**Логинов Дмитрий Владимирович,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, logindm@mail.ru

**Щербанич Яна Игоревна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, ejllin@yandex.ru

**Aleshina Ludmila Aleksandrovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, alkfft@mail.ru

**Loginov Dmitry Vladimirovich,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, logindm@mail.ru

**Scherbanich Yana Igorevna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, ejllin@yandex.ru

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

*В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников*

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

### Аннотация

Выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в кристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ). Показано, что из-за потери электронейтральности кластер строго стехиометрического состава не может существовать. Показано, что существует энергетически выгодный, имеющий минимум энергии, размер кластера, внутри которого организуется определенная структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла. Наиболее выгодным по энергии оказывается кластер с отношением  $\text{Li}/\text{Nb} = 0.94$ .

### Ключевые слова:

*ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели.*

## MODELING OF THE ENERGY EQUILIBRIUM CLUSTERS OF A CRYSTAL OF LITHIUM NIOBATE

*V.M. Voskresenskii, O.R. Starodub, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov*

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

### Abstract

Modeling of processes occurring during the formation of the energy equilibrium oxygen octahedral clusters of a crystal of lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ). It is shown that because of the loss of electrical neutrality cluster strictly stoichiometric composition cannot exist. It is shown that there is energetically favorable, having a minimum of energy, the size of the cluster, which is organized in a certain structure, tending to structure congruent crystal. The most profitable energy is a cluster ratio  $\text{Li} / \text{Nb} = 0.94$ .

### Keywords:

*lithium niobate, modeling, clustering, vacancy models.*

В настоящее время кристаллохимия, физическое материаловедение и тесно связанные с ними рост и технологии монокристаллов развиваются в двух направлениях. Одно направление – это создание высокочистых монокристаллов с высокооднородной и совершенной структурой для преобразования и генерации лазерного излучения. Второе направление – искусственное формирование в реальной структуре кристалла микро- и макронеоднородностей различного типа (кластеров), периодически поляризованных микро- и наноструктур. Именно второе направление предоставляет уникальную и перспективную возможность увязать собственно кристаллохимию и физическое материаловедение с нанотехнологиями, создавая определенным образом структурированные кристаллы с заранее заданными свойствами. Микро- и наноструктуры структуры различного типа можно успешно формировать, в частности, в монокристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) [1], являющемся одним из наиболее важных и хорошо востребованных современных нелинейно-оптических материалов акусто- и оптоэлектроники, интегральной, лазерной и нелинейной оптики. При этом монокристаллические материалы с периодически поляризованными структурами субмикронных размеров чрезвычайно перспективны для преобразования излучения.

Ниобат лития – нестехиометрическая фаза переменного состава со структурой кислородно-октаэдрического типа и широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме [2], что позволяет кардинально и достаточно тонко регулировать физические характеристики кристалла легированием, изменением стехиометрии, изменением состояния его дефектности, а также путем различных воздействий на структуру кристалла [1]. При этом физические характеристики определяются, главным образом, октаэдрами  $\text{VO}_6$  (В – основной ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) или примесный катион). Согласно фазовой диаграмме ниобата лития [2], структура кристалла устойчива в области концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  от 47 до 50 мол. %, причем расплав конгруэнтного состава соответствует концентрациям окислов 48.45 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$  и 51.55 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (т.е.  $[\text{Li}_2\text{O}] / [\text{Nb}_2\text{O}_5] \approx 0.946$ ). Кристаллы конгруэнтного состава ( $\text{Li}/\text{Nb}=0.946$ ) обладают наилучшей однородностью распределения параметров физических свойств по объему, поэтому именно они обычно используются в практике. Кристаллы других составов обладают повышенной неоднородностью показателя преломления вдоль оси роста, и в настоящее время по этой причине они не применяются в промышленности. Конгруэнтные кристаллы характеризуются дефицитом по литию (около 6 мол. %), т.е. изначально содержат значительное число структурных (“собственных”) дефектов катионной подрешетки [1, 2].

Основу структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  составляют слегка деформированные кислородные октаэдры  $\text{O}_6$ , соединенные ребрами [2]. В центросимметричной парафазе катион  $\text{Li}^+$  локализован в среднем в кислородной плоскости, а катион  $\text{Nb}^{5+}$  – в центре октаэдра  $\text{O}_6$  (между кислородными слоями). В полярной сегнетоэлектрической фазе катион  $\text{Li}^+$  смещается вдоль полярной оси относительно кислородной плоскости на 0.44 Å, а катион  $\text{Nb}^{5+}$  – на 0.26 Å [1, 2]. В результате этого в структуре сегнетоэлектрической полярной фазы только две трети октаэдров  $\text{O}_6$  заполнены катионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$ . Треть октаэдров  $\text{O}_6$  остаются вакантными. При этом литиевый октаэдр больше ниобиевого октаэдра. Порядок чередования октаэдров, занятых катионами, и вакантных октаэдров вдоль полярной оси кристалла существенно зависит от отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$ , а также от количества и заряда примесных катионов [1, 2]. Элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кристалла  $\text{LiNbO}_3$  характеризуется пространственной группой  $R3c (C_{3v}^6)$  с двумя формульными единицами.

Доннерберг (1989) и Зотов (1994) [3, 4] первые создали сложные вакансионные сплит-модели, позволяющие описывать состояние упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в чистых и легированных кристаллах ниобата лития с разным отношением  $\text{Li}/\text{Nb}$ . Методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (РСА) в сочетании с моделированием с использованием вакансионных сплит-моделей можно исследовать в кристаллах разного состава заселенность октаэдров основными и примесными катионами и распределение катионов по октаэдрам. Важным преимуществом такого подхода является то, что можно сравнивать данные расчетов на компьютерных моделях с данными полнопрофильного РСА [5, 6]. Однако при таком подходе кристалл считается пространственно однородным и не учитывается макро- и микроструктурированность, неизбежно существующая в реальных кристаллах ниобата лития. В этой связи компьютерное моделирование кластерообразования и структурных искажений кластеров в кристаллах ниобата лития имеет чрезвычайно актуальное практическое значение, поскольку позволяет достаточно просто и наглядно исследовать структурное строение кластеров, структурные искажения, а также кластеры с различными примесными ионами. К тому же, на основании данных, полученных в результате компьютерных расчетов, становится возможным прогнозирование поведения кристалла и его свойств при изменении стехиометрии и легировании. В данной работе в рамках полуклассической атомистической модели нами методом компьютерного моделирования исследованы процессы структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров кристалла ниобата лития и происходящие при этом процессы упорядочения структурных единиц катионной подрешетки, возникающие при кластерообразовании в процессе роста кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

Для расчета полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере были использованы программы *KeClast* и разработанный нами комплекс программ минимизации энергии, позволяющий выявлять так называемые «критические» атомы – атомы, мешающие установлению равновесия кластера, поскольку суммарная энергия парных взаимодействий критических атомов с другими атомами кластерной структуры положительна. При этом в расчетах каждый атом рассматривался как точечный заряд. Любое движение или удаление «критических» атомов должно приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. Работа программы *KeClast* завершается тогда, когда удаление из кластера «критических» атомов начинает повышать общую энергию кластера, т.е. делать кластер менее стабильным. В результате расчетов были получены данные, по которым был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии [7]. Структурные данные для расчетов брались из работы [8].

На следующем этапе расчетов модельный кластер строился с использованием в качестве основы кислородных октаэдров  $\text{VO}_6$ , а не элементарных ячеек (модель полных октаэдров). При построении модельного кластера с помощью трансляций элементарных ячеек, кластер получается с неполными октаэдрами, разорванными по поверхности, и полными внутри. Рост кристалла  $\text{LiNbO}_3$  происходит от октаэдра к октаэдру. При таком подходе, чтобы сформировать нужную нам структуру кластера, на границе кластера используется структура кристалла с кислородными октаэдрами, достроенными до полных. В каркас из кислородных октаэдров помещаются катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  и вакансии. Поскольку размер кластера достаточно велик, используется метод случайного заброса. Нами использовался генератор псевдослучайных чисел и вихрь Мерсена для выбора лития, ниобия или вакансии. При этом постоянно осуществлялся энергетический подбор каждой позиции, и атом забрасывался туда, где в результате проверки энергия кластера окажется минимальной. В этой позиции атом (или вакансия) фиксируется и атомом другого сорта заменен уже быть не может. Далее операция повторяется до заполнения всех октаэдров. Забрасывание атомов уменьшает энергию кластера. Необходимо отметить, что в расчетах, выполненных в данной работе, заброс того или иного катиона или вакансии по умолчанию производится в центр октаэдра, хотя программой предусмотрена возможность заброса в любую позицию в октаэдре.

При анализе полученного модельного кластера с заданным отношением  $\text{Li}/\text{Nb}$  на изображение полученной модельной структуры накладывается сетка (срез) структуры кристалла стехиометрического состава  $\text{Li}/\text{Nb}=1$ , причем эти сетки могут начинаться с лития, ниобия или вакансии (три структуры). Затем проводится минимизация энергии сформированного модельного кластера, что дает возможность оценить полученные структуры (вероятностное распределение).

В таблице представлены результаты расчетов при различном соотношении  $\text{Li}/\text{Nb}$ . Параметры рассчитываемого кластера: общее количество кислорода 7623; общее количество кислородных октаэдров 6620. Основой рассчитываемого кластера является правильный шестигранник со стороны, состоящей из 10 элементов налагаемой расчетной сетки и высотой в 20 октаэдрических слоев. Доля стехиометрической структуры в табл. – это доля совпадения известной идеальной бездефектной структуры  $\text{LiNbO}_3$  ( $\text{Li-Nb-}\square\text{-Li-Nb-}\square\text{-}\dots$ ) со структурой, полученной в результате расчетов.

Полученные данные по различным заданным отношениям Li/Nb

Заданное отношение Li/Nb	Полученное отношение Li/Nb	Доля стехиометрической структуры	Энергия после оптимизации
0.92	0.889	0.894	-585402.48
0.95	0.914	0.886	-588449.21
0.96	0.926	0.885	-596407.19
0.975	0.944	0.882	-604148.00
0.98	0.953	0.882	-594482.00
1.00	0.966	0.876	-592482.88

Из таблицы видно, что меньше всего критических ионов характерно для ниобия, что подтверждается и экспериментальными данными. При этом в каждом случае отношение Li/Nb в результате оптимизации падает примерно на  $0.3 \div 0.35$ , что следует учитывать при росте кластера. Причем чем выше требуемое соотношение Li/Nb в кластере на выходе, тем более высокое начальное отношение Li/Nb следует брать. Из табл. видно также, что доля стехиометрической структуры в кластере оказывается примерно одинаковой и она лишь немного уменьшается при увеличении отношения Li/Nb. Энергия кластера, полученного после оптимизации, имеет минимум в зависимости от того же соотношения Li/Nb. Этот минимум приходится на полученное после оптимизации отношение Li/Nb = 0.944 (рис.2). В ходе расчета минимизации энергии полученного кластера происходит удаление из структуры кластера, прежде всего, критических атомов, которыми в 90% случаев являются атомы кислорода. Однако расчеты показывают, что атом кислорода, являющийся общим для нескольких октаэдров, оказывается более устойчивым к удалению.

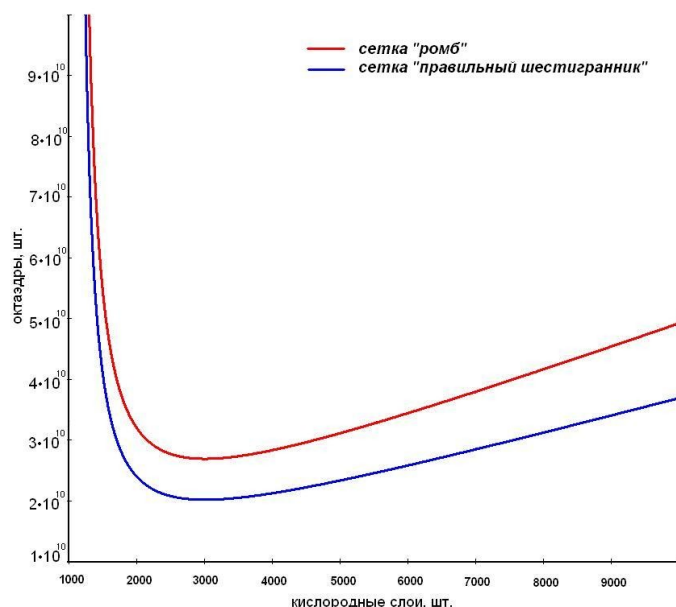


Рис.1. Оптимальный размер кластера

На рисунке 1 приведены рассчитанные зависимости количества октаэдров  $O_6$  в кластере от количества кислородных слоев. На графике зависимости количества кислородных октаэдров от количества октаэдрических кислородных слоев имеется минимум, который указывает на существование оптимального энергетически выгодного по структуре размера кластера. И это кластер с составом, отличным от стехиометрического. Также полученные расчетные данные показывают невозможность построения данным методом кластера строго стехиометрического состава. Из полученных нами расчетных данных также следует, что кластеры стехиометрического состава возможны в структуре ниобата лития, но только тогда, когда количество ионов кислорода равно количеству кислородных октаэдров, т.е. в приближении идеального бездефектного и бесконечного кристалла стехиометрического кристалла.

Расчеты показывают, что при задании состава (отношения Li/Nb) для модельного кластера, отличного от стехиометрического, немедленно падает доля упорядоченности кластера, а отношение лития к ниобию опускается до 0.96, т.е. становится близким к отношению в кристалле конгруэнтного состава (табл.). При этом полученная после оптимизации энергия кластера имеет явно выраженный минимум при конгруэнтном отношении Li/Nb (рис.2). Существенным является то, что расчеты показывают, что даже в случае изначального задания стехиометрического отношения Li/Nb=1, рассчитанное отношение Li/Nb опускается чуть выше конгруэнтного, при этом доля совпадения структуры рассчитанного кластера со структурой стехиометрического состава становится даже ниже, чем при соотношении Li/Nb=0.92 (табл.).



Расчеты с заданным отношением  $\text{Li/Nb} = 0.95$  и  $0.98$  также дают небольшой минимум как раз в области отношения  $\text{Li/Nb}$ , соответствующего конгруэнтному кристаллу, что является хорошим подтверждением устойчивости кластера конгруэнтного состава в структуре кристалла ниобата лития.

Таким образом, расчеты показывают, что в случае полных октаэдров кластер стехиометрического состава невозможен из-за потери электронейтральности. Сохранение электронейтральности представляется возможным при переходе от кластера стехиометрического состава к кластеру конгруэнтного состава при увеличении в структуре кластера количества катионов как  $\text{Li}$ , так и  $\text{Nb}$ . Кластер стехиометрического состава с соотношением  $\text{Li/Nb}=1$  возможен, но его структура будет отличаться от идеальной. Прежде всего, в таком кластере остается меньше вакантных октаэдров. Расчеты также показывают, что расчетный кластер стехиометрического состава получается очень неоднородным по оси  $z$ , однако размер неоднородностей весьма мал.

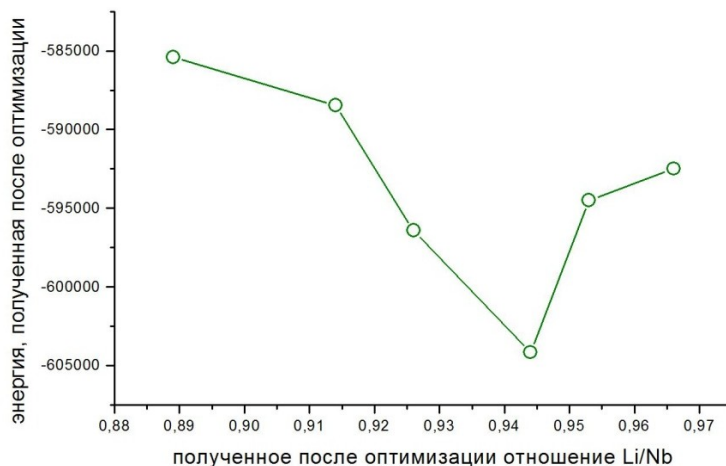


Рис. 2. График зависимости энергии после оптимизации от соотношения  $\text{Li/Nb}$

## Заключение

Предпринята попытка расчетов проанализировать процессы, происходящие при образовании и росте кластера энергетически равновесного кристалла ниобата лития, в рамках полуклассической атомной модели. Основной задачей работы было наглядное представление различных процессов, происходящих в структуре кластеров с разным отношением  $\text{Li/Nb}$  при изменении положения атомов и при увеличении размеров кластера. При этом в качестве структурной единицы в расчетах использовалась не элементарная ячейка, а кислородный октаэдр  $\text{O}_6$ . Такой подход позволяет сохранить электронейтральность кластера и не допустить разорванности кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  на границах кластера. Обнаружено, что при отношении  $\text{Li/Nb}$  в кластере с составом, близком к конгруэнтному, имеется минимум энергии, что доказывает энергетическую оптимальность конгруэнтного кристалла. Таким образом, расчеты показывают, что существует энергетически выгодный, имеющий оптимальную энергию, размер кластера, внутри которого организуется определенная структура, стремящаяся к структуре конгруэнтного кристалла. Показано также, что стехиометрический кристалл не может существовать из-за потери электронейтральности. Таким образом, компьютерное моделирование в рамках предложенной нами модели полных октаэдров  $\text{O}_6$  может быть эффективным инструментом для прогнозирования особенностей упорядочения структурных единиц и структуры кластеров в кристалле ниобата лития при изменении его состава.

## Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В.Сидоров, Т.Р.Волк, Б.Н.Маврин, В.Т.Калинников. М.: Наука, 2003. 250 с.
2. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. С. 264.
3. Computer-simulation of intrinsic defects in  $\text{LiNbO}_3$  crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. 1989. Vol. 40, № 17. P. 11909-11913.
4. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-Ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born // J. Phys. Chem. Solids. 1994. Vol. 55, № 2. P.145-152.
5. Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74, № 5. P. 3080-3083.
6. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. P. 250.
7. Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 2. С. 246-252.
8. Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев, В.Т. Калинников, В.М. Воскресенский // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247-252.

## *Сведения об авторах*

### **Воскресенский Вячеслав Михайлович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, voskr\_vm@chemy.kolasc.net.ru

### **Стародуб Ольга Ростиславна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, starodub@chemy.kolasc.net.ru

### **Сидоров Николай Васильевич,**

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Палатников Михаил Николаевич,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### **Voskresenskii Vyacheslav Mikhajlovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, voskr\_vm@chemy.kolasc.net.ru

### **Starodub Olga Rostislavna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, starodub@chemy.kolasc.net.ru

### **Sidorov Nikolai Vasiljevich,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral  
Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Palatnikov Mikhail Nikolayevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

УДК 661.847.92

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ZnO-ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ С НИЗКИМ ТОКОМ УТЕЧКИ**

**О.Г. Громов<sup>1</sup>, Ю.А. Савельев<sup>1</sup>, Е.Л. Тихомирова<sup>1</sup>, Д.П. Нестеров<sup>1</sup>, А.Т. Беляевский<sup>1</sup>,  
Э.П. Локшин<sup>1</sup>, А.Н. Данилин<sup>2</sup>, В.В. Колобов<sup>2</sup>, В.Т. Калинин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Центр физико-технических проблем энергетики Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### **Аннотация**

Разработан технологический процесс, обеспечивающий получение варисторной ZnO-керамики с напряжением пробоя 3.7-3.9 кВ/мм, коэффициентом нелинейности 46-59 и плотностью тока утечки 0.1-1.8 мкА/см<sup>2</sup>.

### **Ключевые слова:**

ZnO-керамика, синтез методом сжигания, варисторные свойства.

## **DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF OBTAINING OF HIGH-VOLTAGE ZnO-VARISTOR CERAMICS WITH REDUCED LEAKAGE CURRENT PREPARATION**

**O.G. Gromov, Yu.A. Savel'ev, Ye.L. Tikhomirova, D.P. Nesterov, A.T. Belyaevsky,  
E.P. Lokshin, A.N. Danilin, V.V. Kolobov, V.T. Kalinnikov**

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### **Abstract**

There have been developed the technological process for obtaining of ZnO-varistor ceramics ensuring breakdown voltage of 3.7-3.9 kV/mm, nonlinearity coefficient of 46-59 and leakage current density of 0.1-1.8  $\mu$ A/cm.

### **Keywords:**

ZnO ceramics, combustion synthesis, varistor properties.

Для защиты оборудования систем электроснабжения от коммутационных и грозовых перенапряжений применяют специальное оборудование – ограничители перенапряжений нелинейные (ОПН). Основным элементом ОПН является варистор (нелинейный резистор), который в состоянии покоя имеет высокое сопротивление (несколько МОм) по отношению к защищаемому прибору и не изменяет характеристику электрической цепи. При превышении определенной величины напряжения варистор резко снижает сопротивление до нескольких Ом и ОПН фактически шунтирует прибор.



Рис. 1. Вольт-амперная характеристика варистора (а) и «Срезание» импульса напряжения (б)

На вольт-амперной характеристике варистора (рис.1а) имеется три характерных участка. Первый – область малых токов – это работа варистора под напряжением, не превышающим наибольшее допустимое рабочее напряжение (синие линии). При этом через варистор протекает ток утечки (десятичные доли миллиампера). Второй – режим средних токов, образующихся при грозовых или коммутационных импульсах перенапряжений. На границе первой и второй областей происходит перегиб вольт-амперной характеристики, при этом сопротивление варистора резко уменьшается. Через варистор кратковременно протекает импульс тока, который может достигать десятков тысяч ампер. Варистор поглощает энергию импульса перенапряжения, выделяя затем ее в виде тепла, рассеивающегося в окружающее пространство. Импульс перенапряжения сети «срезается» (рис.1б).

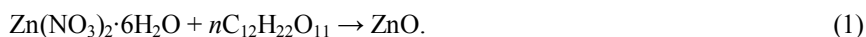
Напряжение, при котором резко возрастает проходящий через варистор ток, называется классификационным напряжением ( $U_{кл}$ ). Как правило, изготовители варисторов в качестве классификационного напряжения указывают напряжение на варисторе при плотности тока  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Классификационное напряжение, отнесенное к толщине варистора, называется напряжением пробоя ( $U_b$ ) и измеряется в В/мм. Вольт-амперная характеристика варистора во второй области определяется равенством  $I=KU^\alpha$ , где  $\alpha$  – коэффициент нелинейности.

В настоящее время применяют варисторы на основе ZnO-керамики, электрические характеристики которой определяются состояниями слоев на границе зерен оксида цинка, формирующихся во время спекания при добавке оксидов таких элементов, как Bi, Co, Si, Sb, Mn, Cr, Al, Ca, Mg, Ni, Fe, Sn.

Выпускаемые в промышленном масштабе оксидно-цинковые варисторы имеют  $U_b = 0.2-0.4 \text{ кВ/мм}$  и  $\alpha = 40-50$ . Однако в высоковольтных электрических сетях требуются ОПН с рабочим напряжением выше 100 кВ. Для создания таких ОПН необходимо повысить  $U_b$  керамики до  $\geq 3 \text{ кВ/мм}$  при сохранении высокого значения  $\alpha$ .

Согласно модели барьера Шоттки, напряжение пробоя  $U_b = N \cdot U_{gb}$ , где  $U_{gb}$  – падение напряжения на границе зерна ZnO;  $N$  – число межзеренных границ на 1 мм толщины варисторной керамики. Отсюда следует, что для получения варисторной керамики с высоким значением напряжения пробоя необходимо синтезировать варисторные порошки с наноразмерными зернами.

Так как оксид цинка является основным компонентом варисторной керамики, то нами в первую очередь были проведены исследования по получению наноразмерных порошков ZnO. Для этого был использован метод химического сжигания нитрата цинка с использованием сахарозы в качестве химического топлива в соответствии с реакцией:



Процесс сжигания проводили путем помещения фторопластового стакана с исходными веществами в сушильный шкаф, предварительно нагретый до  $145^\circ\text{C}$ . Он заканчивался за 30-40 мин с образованием промежуточного продукта, который после охлаждения измельчали в блендере и прокаливали в муфельной печи при температуре  $500-700^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч. Расход исходных веществ рассчитывали на образование 10 г ZnO. При исследовании зависимости свойств промежуточного и конечного продуктов от расхода сахарозы и температуры прокалки установлено, что при расходе сахарозы 2 г образуется оплавленный продукт белого цвета с содержанием углерода 4.88 мас. % (табл.1). По данным РФА, он состоит из  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$ . Это свидетельствует о том, что процесс сжигания при данных условиях не протекает. При расходе сахарозы 5 г синтезируется полуспеченный белого цвета продукт с 6.55 мас. % С, а при расходе 55 г образуется пушистый продукт с 4.47 мас. % С. По РФА, этот продукт представляет собой ZnO с примесями  $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$  и  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ . Наличие оксалата цинка подтверждается ИК-спектроскопией.

**Таблица 1.** Зависимость содержания углерода (C) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) порошков промежуточного и конечного продуктов от расхода сахарозы и температуры прокалики

Расход сахарозы, г	145°C		500°C		600°C		700°C	
	C, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	C, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	C, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	C, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
2	4.88	–	0.080	4.14	0.058	2.23	0.023	1.4
5	6.55	3.06	0.089	7.09	0.066	4.44	0.028	2.1
5.5	4.47	7.45	0.043	13.57	0.028	8.57	0.011	3.85
6	3.19	16.65	0.073	15.97	0.035	9.63	0.013	4.13
7	2.45	21.12	0.097	17.36	0.038	10.5	0.014	5.52
10	11.81	23.7	0.165	21.50	0.065	12.21	0.032	6.21

После прокалики этого продукта при 500°C получается порошок монофазного ZnO гексагональной формы с содержанием  $4.3 \cdot 10^{-2}$  мас. % C и удельной поверхностью  $S_{уд} = 13.57$  м<sup>2</sup>/г. Вычисленный средний размер его частиц равен 79 нм. SEM-изображение (рис.2) этого порошка показывает, что размер частиц находится в интервале 60-80 нм. При дальнейшем увеличении расхода сахарозы  $S_{уд}$  промежуточных и конечных продуктов растет, но при этом увеличивается содержание остаточного углерода. При расходе сахарозы 1.0 г цвет промежуточного продукта становится черным из-за образования большого количества свободного углерода. При повышении температуры прокалики промежуточного продукта с 500 до 700°C имеет место уменьшение остаточного углерода в 4-7 раз, а  $S_{уд}$  – в 3.5-4 раза. Был сделан вывод, что оптимальный расход сахарозы равен 0.55 г, а оптимальная температура прокалики равна 650°C.



Рис.2. SEM-изображение ZnO, полученного при 500°C и расходе сахарозы 0.55 г

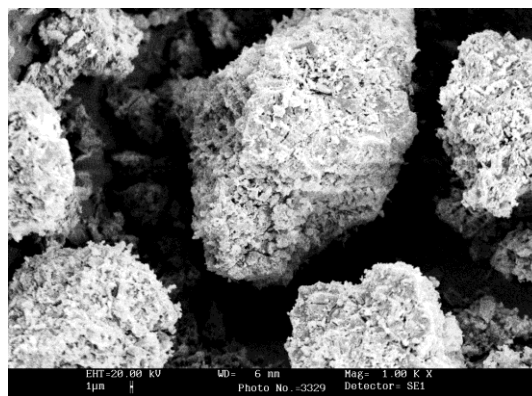


Рис.3. SEM-морфология частиц измельченного продукта сжигания

По разработанной технологии были получены наноразмерные порошки варисторной керамики на основе ZnO с легирующими добавки: MnO – спекающая; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ингибиторные; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – межзеренные. В качестве исходных веществ использовали Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Сурьму вводили в виде порошкообразного Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве химического топлива использовали коммерческий сахар с расходом 6.5 г. Установлено, что продукт сжигания представляет собой полуспеченную массу с насыпным весом 0.85 г/см<sup>3</sup>. Из рис. 3 видно, что после измельчения с помощью стержневого миксера он превращается в порошок с хлопьевидными частицами размером 2-5 мкм, объединенных в конгломераты размером 50-100 мкм. По данным РФА, основная фаза порошка аморфная. Прокалика продукта сжигания при 700°C приводит к образованию порошка с насыпным весом 1.275 г/см<sup>3</sup> и удельной поверхностью 31 м<sup>2</sup>/г. Средний размер кристаллитов, вычисленный по величине удельной поверхности и теоретической плотности порошка (5.77 г/см<sup>3</sup>), равен 33 нм, а вычисленный по формуле Селякова – Шеррера равен 30 нм. По данным SEM частицы порошка практически сферические, размером 200-300 нм. На дифрактограмме порошка присутствуют интенсивные рефлексы ZnO, средней интенсивности рефлексы шпинелей (Zn,Co)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, а также слабые рефлексы пирохлора Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>14</sub>.

Образцы варисторной керамики получали спеканием в муфельной печи прессованных из керамических порошков таблеток диаметром 20 мм и толщиной около 1 мм. При этом навеску в количестве 1.1 г порошка с 3 каплями 5%-го раствора поливинилового спирта прессовали в металлической пресс-форме с усилием 4-5 т. Таблетки спекали со скоростью нагрева 5°C/мин с двумя изотермическими выдержками: при 700°C в течение 1 ч с целью выжигания углерода, образующегося вследствие пиролиза поливинилового спирта, и при 925°C в течение 4 ч для получения плотной керамики.

При исследовании зависимости напряжения пробоя и коэффициента нелинейности от содержания ZnO и легирующих оксидных добавок была получена керамика с  $U_b = 3.32$  кВ/мм и  $\alpha = 25.6$ . При этом содержание ZnO равно 75.5 мас. %, а массовое соотношение оксидных добавок Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO =

1.0:1.4:0.5:0.5:0.35:0.35. С сохранением это соотношения были получены образцы керамики с содержанием оксида цинка 60-85.5 мас. %. Из представленных в табл.2 результатов следует, что наиболее перспективным является состав № 5, обеспечивающий получение керамики с  $U_b = 3.2$  кВ/мм и  $\alpha = 28$ .

**Таблица 2.** Состав и варисторные свойства керамики при содержании оксида цинка 60-85.5 мас. %

Состав, мас. %	Состав, №					
	1	2	3	4	5	6
ZnO	85.5	80.5	75.5	70.5	65	60
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.53	4.76	5.95	7.25	8.5	9.8
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.95	6.66	8.35	10.25	12.0	13.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.77	2.38	3.0	3.6	4.25	4.8
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.77	2.38	3.0	3.6	4.25	4.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	1.66	2.1	2.5	3.0	3.5
MnO	1.24	1.66	2.1	2.5	3.0	3.5
$U_b$ , кВ/мм	3.4	3.55	3.32	3.8	3.2	2.9
$\alpha$	19	20	25.6	20	28	26

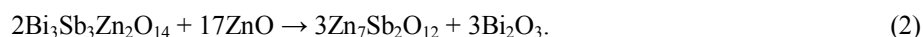
Эксперименты показали, что при использовании порошкообразного Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается плохая воспроизводимость напряжения пробоя и коэффициента нелинейности, что, по-видимому, связано с неравномерным распределением Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по объему керамики. В связи с этим синтез керамических порошков стали осуществлять с использованием виннокислого раствора сурьмы. Из табл. 3 видно, что в этом случае происходит снижение напряжения пробоя и существенное увеличение коэффициента нелинейности. При расходе сахара 6.5 г состав № 5 обеспечивает получение керамики с  $U_b = 2.8$  кВ/мм и  $\alpha = 55$ . Уменьшение же расхода сахара до 5 г увеличивает  $U_b$  до 3 кВ/мм, но  $\alpha$  снижается до 48. Эксперименты показали хорошую воспроизводимость  $U_b$  и  $\alpha$ , что свидетельствует о равномерном распределении Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по объему керамики.

**Таблица 3.** Варисторные свойства керамики в зависимости от состава и расхода сахара при использовании виннокислого раствора сурьмы

Расход сахара, г	Свойства	Состав, №					
		1	2	3	4	5	6
6.5	$U_b$	1.94	1.98	2.0	2.2	2.8	2.3
	$\alpha$	20	38	50	58	55	50
5.5	$U_b$	–	–	2.15	2.25	2.9	2.65
	$\alpha$	–	–	48	55	50	44
5.0	$U_b$	–	–	2.35	2.6	3.0	2.8
	$\alpha$	–	–	40	44	48	40

По литературным данным, NiO может быть спекающей и межзеренной добавкой. Поэтому с целью сокращения числа добавок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO были заменены на NiO. Исследована серия керамик с содержанием ZnO 65 мас. %. При этом содержание Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было постоянным, а содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiO – переменным. Наилучшие варисторные свойства получены для керамики с массовым соотношением оксидных добавок Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:NiO = 1.0:1.4:0.93:0.74:0.32. Сохраняя это соотношение, исследованы свойства керамики с содержанием ZnO 85.0-60.0 мас.% при температуре спекания 925°C. Из данных табл.4 следует, что с уменьшением содержания оксида цинка напряжение пробоя и коэффициент нелинейности увеличиваются. Варисторные свойства керамики состава № 6Н не удалось измерить, так как происходил пробой таблеток из-за возникающего на них предельного значения напряжения при пропускании тока. Важно то, что даже при высоком содержании ZnO (85 мас. %) напряжение пробоя равно 3.5 кВ/мм, а коэффициент нелинейности равен 40. Лучшими варисторными свойствами обладает керамика состава № 5Н с содержанием ZnO 65 мас. %:  $U_b = 4.4$  кВ/мм,  $\alpha = 55$ , ток утечки  $I_{ут} = 1.5$  мкА/с

На дифрактограмме порошка, полученного измельчением этой керамики, присутствуют интенсивные рефлексы ZnO, шпинелей (Zn,Co,Ni)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, а также рефлексы средней интенсивности, относящиеся к Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Появление фазы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинели Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> можно объяснить протеканием процесса взаимодействия пирохлора с ZnO по реакции:

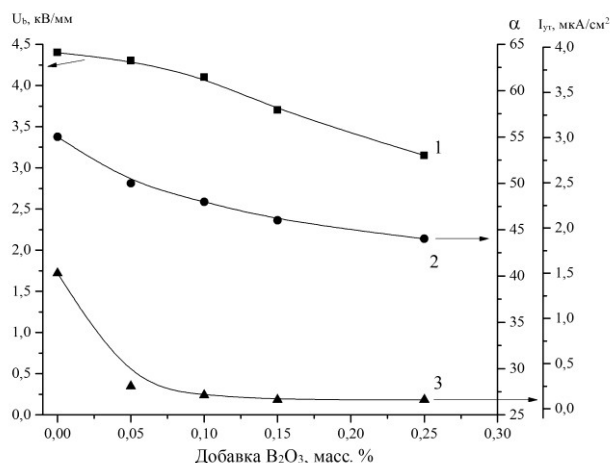


Известно, что снизить коэффициент защиты варистора и повысить допустимую рассеиваемую варистором энергию можно за счет снижения тока утечки. Существенный вклад в ток утечки вносят процессы диффузии неосновных носителей тока, концентрация которых регулируется компенсацией полупроводника глубокими ловушками. Добавка оксида бора может способствовать образованию таких ловушек на границах зерен и межзеренной фазы варисторной керамики.

Влияние на варисторные свойства керамики добавки к ее составу  $V_2O_3$  исследовано на примере керамики состава № 5Н. При этом при синтезе керамического порошка  $V_2O_3$  добавляли к смеси исходных компонентов в виде порошкообразной борной кислоты. Конечным продуктом была керамика состава, мас. %: 65.0 ZnO, 7.97  $Bi_2O_3$ , 11.16  $Sb_2O_3$ , 7.42  $Al_2O_3$ , 5.9  $Co_3O_4$ , 2.55 NiO +  $xV_2O_3$ , где  $x=0.05-0.25$ . Из рис.4 следует, что добавка оксида бора вызывает снижение напряжения пробоя, коэффициента нелинейности и особенно тока утечки. При добавке 0.25 мас. %  $V_2O_3$   $U_b$  уменьшается в 1.4 раза,  $\alpha$  – в 1.2 раза, а  $I_{ут.}$  – в 15 раз. Оптимальное количество добавки  $V_2O_3$  равно 0.15 мас. %. Оно обеспечивает снижение  $I_{ут.}$  до 0.1 мкА/см<sup>2</sup>. При этом напряжение пробоя составляет 3.7 кВ/мм, а коэффициент нелинейности равен 46.

**Таблица 4.** Состав и свойства варисторных керамик при постоянном соотношении добавок и  $T_{спек.} = 925^\circ C$

Состав, мас. %	Состав, №					
	1Н	2Н	3Н	4Н	5Н	6Н
ZnO	85.0	80.0	75.0	70.0	65	60
$Bi_2O_3$	3.42	4.56	5.70	6.83	7.97	9.11
$Sb_2O_3$	4.79	6.38	8.00	19.56	11.16	12.76
$Al_2O_3$	3.18	4.24	5.31	6.35	7.42	8.47
$Co_3O_4$	2.53	3.36	4.21	5.05	5.90	6.74
NiO	1.08	1.46	1.81	2.21	2.55	2.92
$U_b$ , кВ/мм	3.5	3.7	4.05	4.15	4.4	Пробой
$\alpha$	40	42	44	45	55	–



**Рис. 4.** Зависимость свойств варисторной керамики состава № 5Н от величины добавки  $V_2O_3$ :  
1 –  $U_b$ ; 2 –  $\alpha$ ; 3 –  $I_{ут.}$

С целью определения оптимального состава варисторной керамики был использован тот факт, что, по данным РФА, при синтезе керамического порошка образуются шпинель  $(Co,Ni)Al_2O_4$  и пироклор  $Bi_3Sb_3Zn_2O_{14}$ . Из формул этих соединений следует, что массовые соотношения  $Co+NiO/Al_2O_3 = 1.36$  и  $Bi_2O_3/Sb_2O_5 = 1.44$ . С учетом этих соотношений, были получены образцы на базе керамики № 3Н (содержание ZnO 75 мас. %). Из табл.5 следует, что полученные керамики по сравнению с керамикой № 3Н обладают повышенными значениями  $U_b$ ,  $\alpha$  и плотности. При этом керамика № 3Н-1 имеет наибольшее значение  $U_b = 3.95$  кВ/мм, керамика № 3Н-2 – наибольшее значение  $\alpha = 59$ , а керамика № 3Н-3 – наименьшее значение  $I_{ут.} = 1.8$  мкА/см<sup>2</sup>.

**Таблица 5.** Варисторные свойства керамики 3Н-п при  $T_{спек.} = 975^\circ C$ , 4 ч

Состав, мас. %	Состав, №				
	3Н	3Н-1	3Н-2	3Н-3	3Н-4
ZnO	75.0	75.00	75.00	75.00	75.00
$Bi_2O_3$	5.70	7.30	7.30	7.30	7.30
$Sb_2O_3$	8.00	5.05	5.05	5.05	5.05
$Al_2O_3$	5.31	7.30	7.30	7.30	8.30
$Co_3O_4$	4.21	4.75	4.50	5,35	4,35
NiO	1.81	0.85	0.60	0	0
$U_b$ , кВ/мм	2.4	3.5	3.95	–	–
$\alpha$	40	59	54	–	–
$I_{ут.}$ , мкА/см <sup>2</sup>	0.6	2	3	–	–
$h$ , мм	1.15	1.06	1.11	–	–

Из проведенных исследований следует, что разработанный технологический процесс позволяет получать варисторную ZnO-керамику с напряжением пробоя 3.7-3.9 кВ/мм, коэффициентом нелинейности 46-59 и плотностью тока утечки 0.1-1.8 мкА/см<sup>2</sup>.

#### Сведения об авторах

**Громов Олег Григорьевич,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, gromov\_og@chemy.kolasc.net.ru

**Савельев Юрий Алексеевич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

**Тихомирова Елена Львовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru

**Нестеров Дмитрий Павлович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, nesterov\_dp@mail.ru

**Беляевский Александр Трифонович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belay\_at@chemy.kolasc.net.ru

**Локшин Ефроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Lokshin@chemy.kolasc.net.ru

**Данилин Аркадий Николаевич,**

к.т.н., Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, danilin@ien.kolasc.net.ru

**Колобов Виталий Валентинович,**

к.т.н., Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, 1\_i@mail.ru

**Gromov Oleg Grigorievich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gromov\_og@chemy.kolasc.net.ru

**Saveliev Yuri Alekseevich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, USAVELEV@chemy.kolasc.net.ru

**Tikhomirova Elena L'vovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru

**Nesterov Dmitry Pavlovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, nesterov\_dp@mail.ru

**Belyaevsky Aleksandr Trifonovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belay\_at@chemy.kolasc.net.ru

**Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Lokshin@chemy.kolasc.net.ru

**Danilin Arkady Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Centre of Physical and Technical Studies of Power Engineering in the North of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, danilin@ien.kolasc.net.ru

**Kolobov Vitaly Valentinovich,**

PhD (Engineering), Centre of Physical and Technical Studies of Power Engineering in the North of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, 1\_i@mail.ru

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ-АНИОН, В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Д.П. Домонов<sup>1</sup>, С.И. Печенюк<sup>1</sup>, А.А. Шимкин<sup>2</sup>, Ю.П. Семушина<sup>1</sup>, А.Н. Гостева<sup>1</sup>, Ю.В. Иванов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

### Аннотация

Изучено термическое разложение соединений состава  $[MA_6]_x[Fe(CN)_6]_y$  ( $M = Co, Cu, Ni, A = NH_3, \frac{1}{2} C_3H_{10}N_2$ ) в атмосферах воздуха, аргона, азота и водорода в области температур от 20 до 1000°C, включая кривые ТГ-ДСК-ДТГ и анализ твердых и газообразных продуктов термоллиза. Установлено, что приблизительно до 200°C природа атмосферы не влияет на ход процесса. Координированный цианид-ион частично выделяется в виде циановодорода. В результате деструкции диаминов образуется  $NH_3$ , большое количество углерода остается в составе твердых продуктов.

### Ключевые слова:

двойное комплексное соединение, термоллиз, азот, аргон, водород, дициан, твердый раствор, газообразные продукты термоллиза.

## THE THERMAL BEHAVIOR OF DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING HEXACYANOFERRATE ANION IN DIFFERENT GASEOUS MEDIA

D.P. Domonov<sup>1</sup>, S.I. Pechenyuk<sup>1</sup>, A.A. Shimkin<sup>2</sup>, Yu.P. Semushina<sup>1</sup>, A.N. Gosteva<sup>1</sup>, Yu.V. Ivanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola science centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia

### Abstract

The study deals with thermal decomposition of the compounds with composition  $[MA_6]_x[Fe(CN)_6]_y$  ( $M = Co, Cu, Ni, A = NH_3, \frac{1}{2} C_3H_{10}N_2$ ) in air, argon, nitrogen and hydrogen at temperatures between 20 to 1000°C, including the TG-DSC-DTG curves and analysis of solid and gaseous products of thermolysis. It was found that up to about 200°C, the process is not affected by the nature of atmosphere. Coordinated cyanide ion partially releases as hydrogen cyanide. The destruction of diamines results in forming of  $NH_3$ ; a large amount of carbon remains in the solids.

### Keywords:

double complex compound, thermolysis, nitrogen, nitrogen, argon, hydrogen, dicyanogen, solid solution, gaseous products of thermolysis.

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к получению гетерометаллических соединений, которые в отечественной литературе обычно называют двойными комплексными соединениями (ДКС) [1]. ДКС перспективны для использования в катализе, медицине, нанотехнологиях и, в частности, как прекурсоры для получения наноразмерных биметаллических порошков путем их термоллиза [2]. Большой интерес вызывает группа ДКС – аналогов берлинской лазури с CN-группами в качестве лигандов в составе анионов  $[Fe(CN)_6]^{3(4)-}$ . В настоящей статье кратко изложены результаты проведенного нами цикла исследований термического разложения ДКС металлов I переходного ряда в окислительной (воздух), инертной (аргон, азот) и восстановительной (водород) средах [3-11]. Результаты сводятся к следующему. В качестве центральных атомов комплексных ионов были использованы кобальт, никель, медь, железо, хром; в качестве лигандов катионной части ДКС – аммиак, мочевины, этилен- и пропилендиамин (en, tn), анионной части – цианид-, оксалат-, тиоцианат- и нитрит-ионы. Исследования включали: термический анализ соединений в атмосферах воздуха и аргона, изучение состава твердых продуктов термоллиза в использованных атмосферах, полученных при разных температурах, а также качественный и количественный анализ газообразных продуктов термоллиза. Для исследования газообразных продуктов использовали термический анализ (СТА), синхронный с ИК-спектроскопическим (ИКС) [11] и масс-спектрометрическим (МС) качественными анализами [10, 11], количественный газовый анализ на содержание CO и CO<sub>2</sub> [9], хроматографический анализ газовых проб [5] и улавливание летучих продуктов кислот и основной природы растворами щелочи и кислоты соответственно с последующим количественным анализом растворов [3-11]. Твердые продукты термоллиза были изучены методами химического анализа, РФА и ИК-спектроскопии.

Наибольшее количество данных получено нами для ДКС, содержащих анион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  [3, 5-11]. Было установлено, что при термоллизе в атмосфере воздуха твердыми продуктами являются оксиды металлов-комплексобразователей, в случае Cu- и Ni-содержащих ДКС с примесью металлических Cu и Ni [7, 9].



Газообразные продукты при этом были почти не исследованы, так как а priori предполагалось, что координированные лиганды окисляются до  $\text{CO}_2$ , азота и воды. Для атмосферы водорода выводы делали на основании точечных экспериментов, т.е. при отдельно взятых температурах, так как у нас не было возможности провести термический анализ в атмосфере водорода. Было найдено, что такие ц.а., как Fe, Co, Cu и Ni, восстанавливаются до металлов, а Cr получается в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [4]. В газовой фазе были найдены аммиак, метан и легкие углеводороды (УВ) [5], в которые превращались координированные цианогруппы. В случае координированной мочевины и диаминов качественно обнаружено их частичное выделение в неизменном виде [10, 11]. Результаты точечных экспериментов свидетельствуют об образовании многофазных промежуточных продуктов. Термолиз ДКС в инертной атмосфере приводил к получению еще большего количества промежуточных продуктов сложного состава, часто содержащих большое количество остаточного углерода.

С целью уточнить картину термического разложения ферроцианидных ДКС были предприняты дополнительные исследования по изучению газообразных продуктов термолиза методом ИК-спектроскопии (ВИАМ). ИКС-исследования газообразных продуктов проводили на приборе NETZSCH STA 449F Jupiter, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Bruker Tensor 27, в диапазоне  $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в атмосфере воздуха и азота. Примеры приведены на рис.1, 2.

В литературе имеются многочисленные, но противоречивые сведения о природе продуктов термолиза аналогов берлинской лазури. Было установлено [12, 13], что в атмосфере воздуха газообразными продуктами термолиза являются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и оксиды азота, а в инертной атмосфере [13] (азот, аргон) –  $(\text{CN})_2$  или HCN, CO и  $\text{N}_2$ .

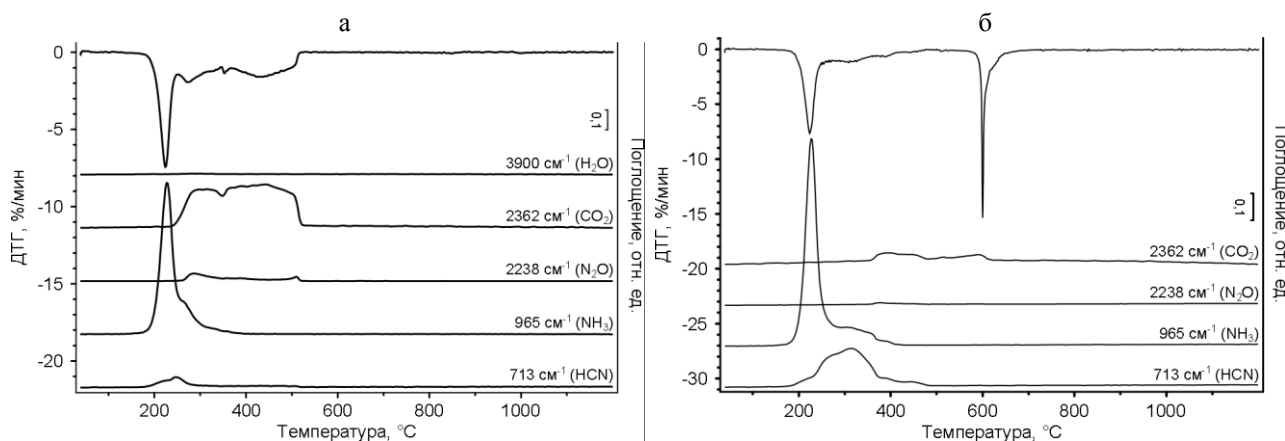


Рис.1. Кривые ДТГ и изменение интенсивности полос в ИК-спектрах продуктов, выделяющихся из ДКС  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в атмосфере: а – воздуха; б – азота

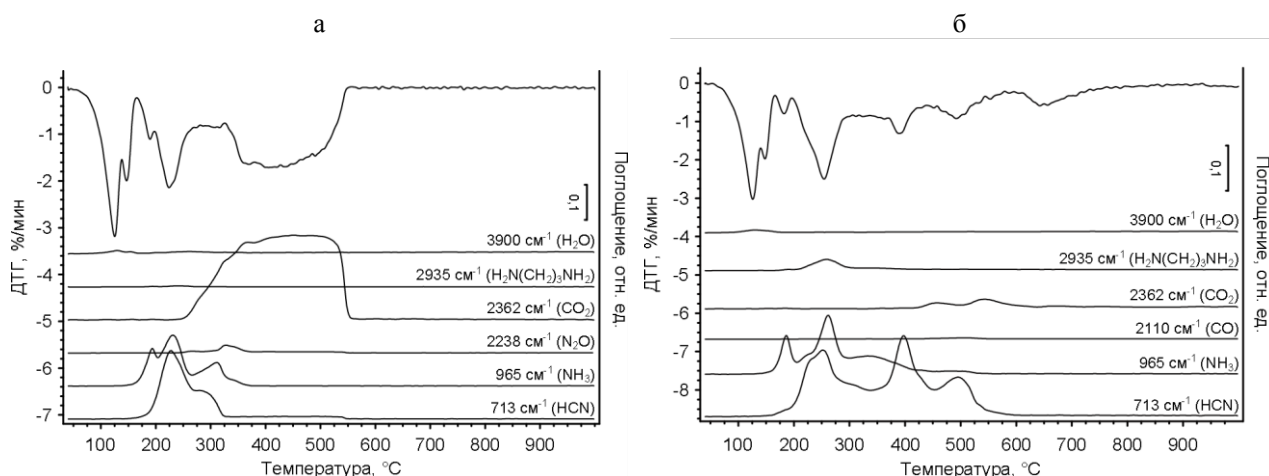


Рис.2. Кривые ДТГ и изменение интенсивности полос в ИК-спектрах продуктов, выделяющихся из ДКС  $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере: а – воздуха; б – азота

Видно, что в атмосфере воздуха в качестве газообразных продуктов зарегистрированы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , небольшие количества  $\text{N}_2\text{O}$  и HCN. Если в комплексе содержится аммиак (рис.1), то он выделяется в интервале температур  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  как в атмосфере воздуха, так и в инертной атмосфере. Если же в комплексе содержится органический диамин, то в атмосфере воздуха наблюдается незначительное выделение свободного диамина также в интервале  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . В инертной атмосфере выделение неразложившегося диамина гораздо интенсивнее, но в том же температурном интервале. Кроме того, в обоих случаях наблюдается сложный пик выделения аммиака как продукта деструкции диамина в атмосфере воздуха в интервале температур  $150\text{--}350^\circ\text{C}$ , а в инертной

150–450°C. В инертной атмосфере количество выделяющегося CO<sub>2</sub> сильно снижается, а его выделение перемещается в область температур 400–600°C. Количество выделяющегося HCN в инертной атмосфере сильно возрастает, а область температур, в которой он выделяется, расширяется от 150 до 600°C. В инертной атмосфере окислы азота исчезают. Дициан ни в одном случае не зарегистрирован. В области 500–600°C на кривых ДТГ наблюдаются пики, которым в ИК-спектре не соответствует какой-либо сигнал. Сделан вывод, что это элементарный азот.

В атмосферах азота и аргона наблюдаются аналогичные закономерности термолитического разложения, газовые продукты одинаковы при одних и тех же температурах.

В цикле наших работ [3–11] значительное внимание уделялось термолитическому разложению ДКС в атмосфере водорода. Недавно у нас появилась возможность провести термический анализ в атмосфере водородно-гелиевой смеси. Авторы выражают благодарность научному сотруднику Института неорганической химии СО РАН к.х.н. П.Е. Плюснину за помощь в проведении этих экспериментов. Термогравиметрические измерения в атмосфере водорода (смесь гелия и 5.8% об. водорода) проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы «NETZSCH». Полученные данные позволяют видеть, какое влияние на ход термического разложения ДКС оказывает атмосфера, в которой оно проводится. Примеры сопоставления кривых ТГ приведены на рис.3. Приблизительно до 200°C для всех изученных ДКС кривые ТГ для всех четырех атмосфер почти совпадают. Этот интервал температур соответствует выделению одних и тех же газообразных продуктов и образованию твердых продуктов одинакового состава для данного ДКС во всех средах. Это заставляет предположить, что присутствие 5.8% водорода в инертной атмосфере не изменяет последовательности стадий термолитического разложения и природы газообразных продуктов по сравнению с атмосферами воздуха, азота и аргона и влияет лишь на природу твердых остатков при прокаливании.

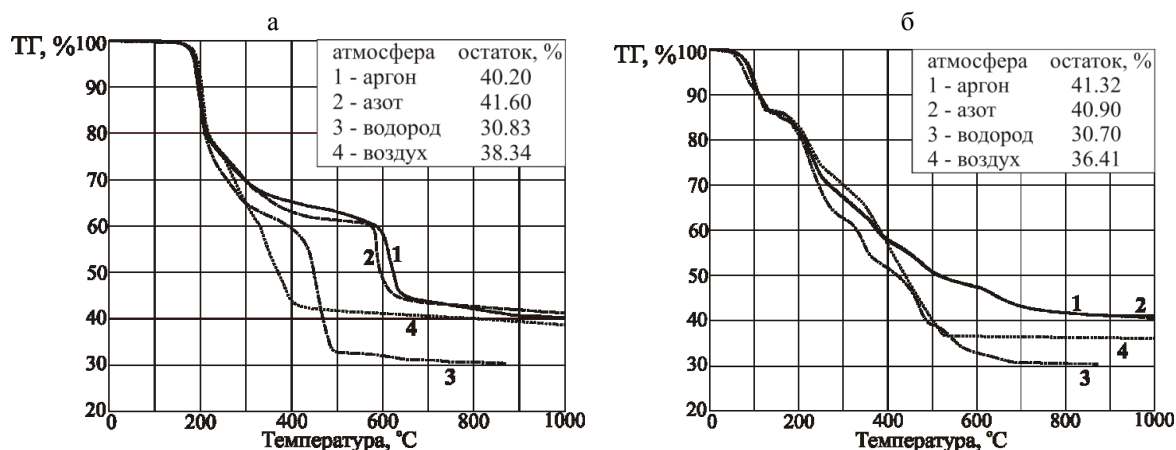


Рис.3. Кривые ТГ в различных газовых средах: а – ДКС  $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ ; б –  $[Cu(tn)_3][Fe(CN)_6] \cdot 8H_2O$

Все процессы отщепления воды, аммиака и tn сопровождаются эндотермическими эффектами, а отщепление азота – экзотермическим. Термическое разложение всех изученных ДКС в атмосфере воздуха сопровождается обширными экзотермическими эффектами во всем интервале температур, в котором наблюдается выделение CO<sub>2</sub>. Интенсивное окисление сопровождается образованием некоторых количеств окислов азота, при этом эффекты, связанные с выделением свободного азота, невозможно выделить на фоне экзотермического образования CO<sub>2</sub>, хотя азот, несомненно, образуется при окислении цианида и аминов. Для гелий-водородной атмосферы отмечены аналогичные тепловые эффекты, но несколько смещенные в область более низких температур (на 10–20° в области <350°C и на 50–100° в области >350°C).

О составе твердых продуктов термолитического разложения мы вынуждены судить главным образом на основании результатов точечных экспериментов. Конечно, для того чтобы изучить природу твердых остатков, приходится сразу подвергать разложению большую массу вещества. По причинам, связанным с аппаратным оформлением, величина навески, подвергаемой термолитическому разложению, в нашем случае не превышала 0.5 г.

Найдено, что в атмосфере воздуха конечными твердыми продуктами термолитического разложения являются смеси оксидов центральных атомов (ц. а.), которые почти всегда содержат примеси аморфного углерода. В атмосфере аргона и азота в области температур 200–400°C исходный ДКС подвергается диспропорционированию, одним из продуктов которого почти всегда является Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, а при 600°C и выше продуктами являются смеси простых цианидов, карбидов железа, аморфного углерода, твердых растворов CoFe и Ni<sub>3</sub>Fe. Если исходное ДКС содержит воду, то в смеси появляются и оксиды ц. а. В инертной атмосфере количество остаточного углерода выше, чем в окислительной, и достигает иногда 50%. В атмосфере водорода продуктами являются твердые растворы CoFe, Ni<sub>3</sub>Fe, Ni, Cu, Fe.

Обобщая полученные результаты, можно сказать следующее. Сравнивая ход термического разложения и природу продуктов термолитического разложения ДКС, состоящих из гексацианоферрат-ионов и катионов, содержащих координированный аммиак или координированный диамин, в окислительной, инертной и восстановительной атмосфере, можно констатировать, что, вне зависимости от атмосферы, ДКС, содержащие термодинамически

устойчивый катион ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{Ni}(\text{tn})_2]^{2+}$ ), сохраняют свою индивидуальность, т.е. состав координационной сферы и кристаллическую решетку, согласно РДА, примерно до 150-180°C. Если катион менее прочен, как  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , или содержит координированную воду, как  $[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (наличие этих катионов в ДКС установлено в работе [14]), то они теряют свою индивидуальность еще до 100°C. Различия в ходе кривых ТГ-ДТГ объясняются затем уже не природой собственно комплекса, а природой продуктов его разложения. Анион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$  как структурная единица промежуточного продукта частично сохраняется вплоть до 400°C, когда катионная часть ДКС уже полностью распалась и центральный ион катионной части потерял все свои координированные лиганды. Координированный цианид-ион частично выделяется в виде циановодорода во всех атмосферах для всех ДКС. Однако от одного атома железа отщепляется в инертной атмосфере не более 4, а чаще 2-3 цианогруппы, а остальные разлагаются в твердой фазе с образованием свободного углерода, который остается в твердом остатке, и азота, который также частично остается в твердой фазе, хотя большая его часть выделяется в свободном виде. В результате деструкции диаминов в инертной среде образуется до 60-70%  $\text{NH}_3$  от возможного (от 2 моль аммиака на моль диамина). В ИК-спектрах газообразных продуктов термолитического разложения ДКС  $[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере азота обнаружена слабая полоса при 3050  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о выделении непредельных углеводородов. Однако низкая интенсивность этой полосы по сравнению с полосой при 3935  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) позволяет предположить, что при деструкции диаминопропана образуются не непредельные, а циклические продукты, в частности азетидин, либо продукты конденсации двух или более молекул диамина. В работе [10] масс-спектрометрическим методом найден продукт с м.ч. 57, что соответствует аминопропену или азетидину. Во всех почти случаях твердые продукты термолитического разложения гетерогенны, особенно в инертной среде.

Таким образом, полученная картина термолитического разложения ДКС, содержащих анион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , в общем, не противоречит приведенным в литературе данным, за исключением вопроса об образовании  $(\text{CN})_2$ , но заставляет поставить ряд вопросов, направленных на более глубокое изучение этих процессов, в отношении природы газообразных продуктов термолитического разложения, из которых пока что выявлены только преобладающие количественно, а также относительно природы твердых продуктов, особенно азотсодержащих.

## Литература

1. Печенюк, С.И., Домонов Д.П. Свойства двойных комплексных соединений // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 2. С. 419-435.
2. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов / С.В. Корнев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин, С.А. Громилов, К.В. Юсенко // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44, № 1. С. 58-73.
3. О влиянии природы аниона на процесс термолитического разложения двойных комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. С. 1110-1115.
4. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Беляевский А.Т. Термическое разложение  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. С. 1313-1319.
5. Превращения координированных лигандов при восстановительном термолитическом разложении некоторых двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. С. 788-792.
6. Домонов Д.П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов I переходного ряда: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009. 160 с.
7. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, Д.П. Домонов, Т.И. Макарова // Вестник ЮУрГУ. Химия. 2012. № 24(283). С. 4-12.
8. Синтез, свойства и термическое разложение соединений  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева, Г.И. Кадырова, В.Т. Калинин // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 9. С. 618-625.
9. Печенюк С.И., Гостева А.Н. Синтез и термолитическое разложение комплексов  $[\text{Ni}_x(\text{pn})_y][\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$  // Коорд. химия. 2014. Т. 40, № 8. С. 476-486.
10. Масс-спектрометрическое и ИК-спектроскопическое изучение газообразных продуктов термолитического разложения двойных комплексных соединений, содержащих катион  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$  / С.И. Печенюк, А.А. Шимкин, А.Н. Гостева, И.В. Кривцов, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Химия. 2014. Т. 6, № 4. С. 29-40.
11. Термическое разложение цианоккомплексов железа в инертной атмосфере / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Шимкин, Ю.В. Иванов // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2015. № 2. С. 322-328.
12. Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II) / J. Lehto, M. Pettersson, J. Hinkula, M. Räsänen, M. Elomaa // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 265. P. 25-30.
13. Aparicio C., Machala L., Marusak Z. Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 110. P. 661-669.
14. Two bimetallic layered materials with “ $\text{Cu}_4\text{Fe}_3$ ” defective cubane units: syntheses, structures and magnetic properties of  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_3 \cdot [\text{Na}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1) and  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\} \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2) / F. Thetiot, S. Triki, J. Sala-Pala, C.J. Gomez-Garsia // Synthetic Metals. 2005. Vol. 153. P. 477-480.

## Сведения об авторах

### Домонов Денис Петрович,

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, domonov@chemy.kolasc.net.ru

**Печенюк София Ивановна,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Шимкин Алексей Алексеевич,**

к.х.н., Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г.Москва, Россия, alexshimkin@gmail.com

**Семущина Юлия Петровна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, semushina@chemy.kolasc.net.ru

**Гостева Алевтина Николаевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Иванов Юрий Вячеславович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Domonov Denis Petrovic,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, domonov@chemy.kolasc.net.ru

**Pechenyuk Sofiya Ivanovna,**

Dr. Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Shimkin Alexei Alexeevich,**

PhD (Chemistry), All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia, alexshimkin@gmail.com;

**Semushina Yuliya Petrovna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, semushina@chemy.kolasc.net.ru

**Gosteva Alevtina Nikolaevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Ivanov Yurii Vyacheslavovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

УДК 543.51+543.067.2

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ**

**С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков**

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

### **Аннотация**

Метод ЛА ИСП МС применен для элементного анализа природного циркона с целью определения U, Th, Hf и РЗЭ и оценки содержания и распределения собственных, легирующих и примесных элементов в ниобате и танталате лития. Приведена оценка параметров методики элементного анализа циркона, оценена правильность и достоверность результатов.

### **Ключевые слова:**

*лазерная абляция, масс-спектрометрия, циркон, ниобат лития, танталат лития, легирующие и примесные элементы.*

## **THE STUDY OF NATURAL AND SYNTHETIC CRYSTALS BY LA-ICP-MS TECHNIQUE**

**S.V. Drogobuzhskaya, A.I. Novikov**

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

## Abstract

LA ICP MS technique has been used for elemental analysis of natural zircon to determine U, Th, Hf and REE. The estimation of the parameters of methods of elemental analysis of zircon, is given, we evaluated the accuracy and reliability of the results. The lithium niobate and tantalate conducted to determine the concentration and distribution of its own, doped and impurity elements.

## Keywords:

*laser ablation, mass spectrometry, zircon, lithium niobate, lithium tantalate, doped and impurity elements.*

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) широко используется в мировой практике для анализа геологических объектов, контроля качества продукции, в медицинских и биологических исследованиях, криминалистике, но мало используется для решения задач материаловедения. ЛА ИСП МС широко применяется в практике зарубежных лабораторий, в том числе для рутинного анализа, и слабо внедрен в практику отечественных лабораторий. ИСП МС является методом многоэлементного определения с низким пределом обнаружения, а в совокупности с лазерным испарителем еще и методом, позволяющим проводить прямой анализ твердых образцов при испарении образца в определенной точке, в небольшой области или по слоям. К преимуществам метода можно отнести отсутствие стадии подготовки пробы, что позволяет свести к минимуму загрязнение объекта, возможность длительного хранения образца и его повторного анализа. Локальный анализ с помощью ЛА ИСП МС позволяет минимизировать размеры анализируемых образцов, что важно для геологии и криминалистики, или проводить анализ образцов, отличающихся зональностью и переменным химическим составом. В то же время применение ИСП МС с лазерной абляцией ограничено ввиду существования процесса фракционирования и отсутствия необходимых стандартных образцов. В настоящее время в мировой практике используются синтетические силикатные образцы NIST SRM 610-616 и несколько геологических образцов.

ЛА ИСП МС применен нами для анализа природного циркона и синтетических кристаллов – ниобатов и танталатов лития. Необходимость анализа циркона связана с присутствием в нем U, Th, Hf, а также редкоземельных элементов (РЗЭ). Минерал отличается своей зональностью, переменным элементным составом, что приводит к необходимости его анализа с помощью локальных методов, чем и обусловлено применение ЛА ИСП МС. Внимание к  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  связано с необходимостью оценки локального распределения «собственных», легирующих или примесных элементов в синтезированных кристаллах.

Для работы использовали квадрупольный масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer) с лазерным испарителем UP 266 MACRO (New Wave Research). Лазер на основе алюмо-иттриевого граната  $\text{YAG:Nd}$  с длиной волны излучения 266 нм обеспечивает частоту повторения импульсов от 1 до 10 Гц, диаметр пятна абляции 20-780 мкм, длительность импульса до 4 нс. Испарение образцов проводили в атмосфере аргона в точке или при сканировании в линию.

Для элементного анализа циркона применяли следующие параметры: частота импульсов 10 Гц, энергия в импульсе 17-18 Дж/см<sup>2</sup>. Для построения градуировочной зависимости использовали силикатный образец Национального института стандартов США NIST SRM 612 с концентрацией РЗЭ, U и Th порядка 40 ppm [1]. Для расширения диапазона линейности изменяли диаметр лазерного пучка при постоянстве остальных параметров: от 35 до 240 мкм (при точечном отборе пробы) и от 20 до 155 мкм при сканировании «в линию». Градуировочную характеристику считали приемлемой при  $r = 0.9999$ . Для всех определяемых элементов СКО не превышало 15%, а минимальная погрешность достигнута при сканировании в «линию». Предел определения микроэлементов в цирконе  $1 \cdot 10^{-6}\%$  достигается при диаметре лазерного пучка 155 мкм, что сопоставимо с имеющимися литературными данными [2]. Оценку правильности методики проводили с помощью международных стандартных образцов циркона 91500 и TEMORA 1. Дополнительным доказательством послужил сравнительный анализ результатов измерения РЗЭ в природных образцах циркона, выделенного из основных гранулитов, гранат-амфиболовых гнейсов, гранитных пегматитов с данными, полученными ранее в ЦИИ ВСЕГЕИ и Ярославском филиале ФТИАН. На рис.1 приведены изображения фрагментов кристаллов стандартных и анализируемых цирконов со следами кратеров после абляции. Средние результаты определения микроэлементов в стандартном цирконе 91500 и TEMORA 1 приведены в табл.1, сравнительный анализ представлен в табл.2. Таким образом, проведена валидация и модификация методики определения микроэлементов в природных цирконах. Анализ международных стандартов 91500 и TEMORA 1 позволил доказать достоверность полученных результатов, сравнение с международным опытом показало хорошую воспроизводимость полученных данных, сравнение с другими методами анализа с разной степенью локальности – ЛА ИСП МС (масс-спектрометр Thermo Finnigan MAT NEPTUNE, лазерный испаритель New Wave DUV 193, ЦИИ ВСЕГЕИ) и вторичной ионной масс-спектрометрией (ЯФ ФТИАН) – дало положительный результат.

Создание легированных кристаллов ниобата и танталата лития диктует необходимость локального анализа с целью изучения распределения элементов (собственных и легирующих) в осевом и радиальном направлении кристалла. С учетом того, что сегнетоэлектрические кристаллы имеют сложную структуру, данный метод применен нами при изучении распределения элементов в зонах роста и на их границах. В зависимости от решаемой задачи анализ проводили в определенной зоне кристалла (с регистрацией

суммарного сигнала) или осуществляли послойное испарение образца с регистрацией сигнала после каждого испаренного слоя. Для измерения размеров прожига (диаметра и глубины) использовали анализатор изображений Тихомет<sup>®</sup>, созданный на основе оптического микроскопа Axio Observer и современных программных средств, и LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290.

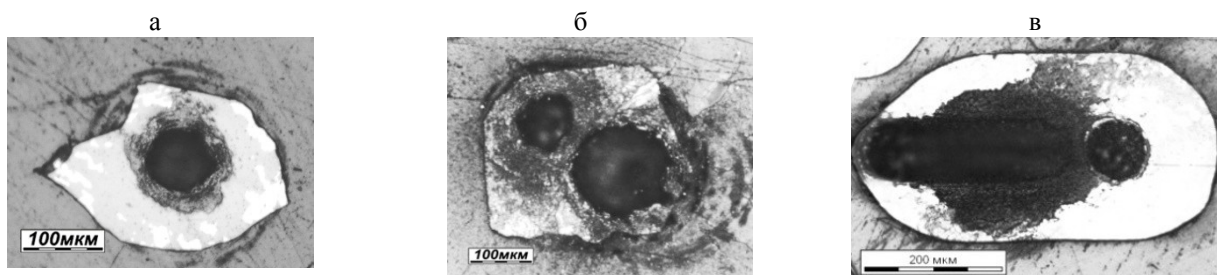


Рис.1. Фрагменты стандартного циркона TEMORA 1 (а), 91500 (б); циркона, выделенного из основных гранулитов (в) (отраженный свет)

Таблица 1. Результаты определения микроэлементов в стандартном цирконе 91500 и TEMORA 1 (10<sup>4</sup>%)

РЗЭ	91500		Temora 1	
	получено	данные GeoRem [3]		получено
Y	143	140	-	1341
La	0.062*	0.006	0.123	0.127
Ce	2.5	2.56	3.5	3.5
Pr	0.091*	0.024	-	0.45
Nd	0.51	0.24	3.3	2.8
Sm	0.53	0.50	5.8	5.0
Eu	0.22	0.24	1.1	1.07
Gd	2.2	2.21	-	19.6
Tb	0.75	0.86	-	7.2
Dy	10.3	11.8	143	127
Ho	4.3	4.84	-	39.6
Er	24.4	24.6	-	194
Tm	5.5	6.89	-	41.9
Yb	60.0	73.9	-	355
Lu	12.6	13.1	95	94.8
Hf	5690	5900	7800	7768
Th	29.7	29.9	-	82.6
U	68.4	80.0	195	194

Примечание. n=7-12, \*n=2 при измерении La и Pr.

Таблица 2. Результаты определения РЗЭ в цирконе(10<sup>4</sup>%)

РЗЭ	Гранат-амфиболовый гнейс		Основные гранулиты	
	ВСЕГЕИ	ИХТРЭМС	ВСЕГЕИ	ИХТРЭМС
La	0.02	0.05	0.024	0.018
Ce	7.4	5.5	8.1	8.0
Pr	0.04	0.02	0.067	0.084
Nd	1.0	0.82	1.1	1.3
Sm	2.0	1.6	2.4	2.7
Eu	0.70	0.45	0.70	0.52
Gd	3.5	3.6	6.6	6.7
Tb	1.5	1.5	4.7	3.8
Dy	12.4	12.0	70.3	67.7
Ho	3.3	3.7	27.9	27.7
Er	13.1	15.6	141.5	140.2
Tm	2.2	2.5	28.9	30.5
Yb	22.6	21.5	339.0	321.0
Lu	3.2	3.7	60.2	61.9

Примечание. Средние результаты анализа трех фрагментов.

Анализу предшествовал выбор условий лазерного пробоотбора для получения оптимального, стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала всех определяемых элементов с минимальной погрешностью (рис.2), что было достигнуто на практике. Величина RSD составила от 0.5 до 4%, что сопоставимо с анализом растворов. Фрагменты кристаллов с кратерами представлены на рис.3.

Измерения матричных элементов проводили на массовых числах  $^7\text{Li}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ , легирующих –  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ ,  $^{11}\text{B}$ . Для коррекции дрейфа прибора, который достаточно существенен для соединений ниобия и тантала, измерения проводили с внутренним стандартом –  $^{132}\text{Xe}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{180}\text{Ta}$ . Ввиду отсутствия гомогенных стандартных образцов при изучении распределения элементов в ниобатах и танталатах лития по поверхности либо в поверхностном слое, работали с первичным аналитическим сигналом и оценивали его изменение.

Послойный анализ  $\text{LiTaO}_3$ , обработанного в парах лития по технологии VTE (vapor transport equilibration), позволил обнаружить возникновение слоев толщиной от десятков до сотен мкм с различным фазовым составом и стехиометрией и предположить механизм вхождения лития в кристалл при VTE. Распределение «собственных» и легирующих элементов в  $\text{LiNbO}_3$  оценивали вдоль и перпендикулярно оси выращивания монокристаллов. Полученные вариации концентрации эрбия, магния, а также лития и ниобия могут быть объяснены формированием в кристалле так называемых полос роста от центра к периферии кристалла.

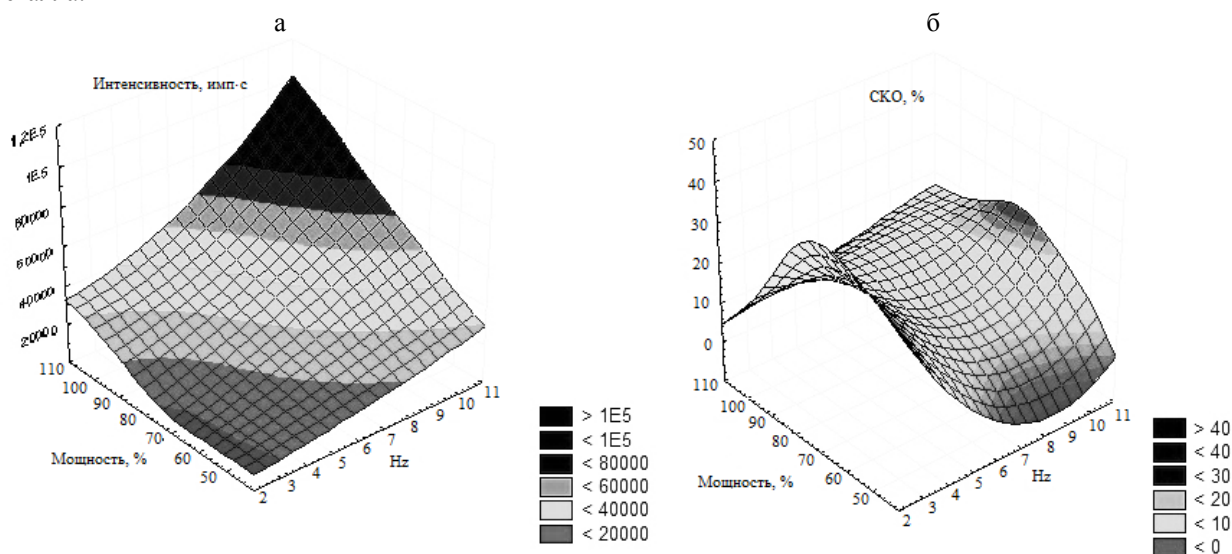


Рис.2. Изменение интенсивности лития (а) и СКО (б) при изменении параметров лазерного пробоотбора (мощность и частота повторения импульсов)

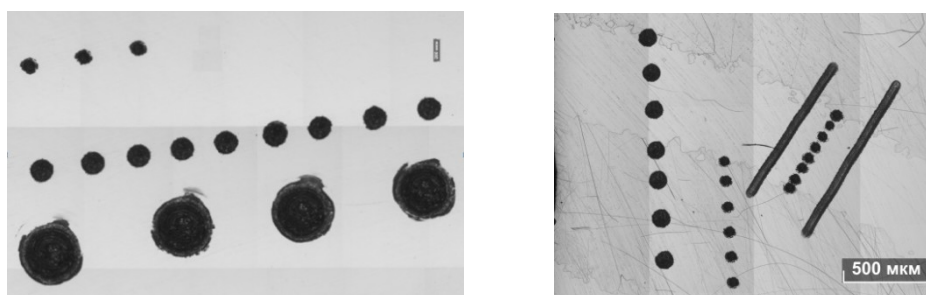


Рис.3. Фрагменты кристалла  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  с кратерами

Для получения концентрационных зависимостей в качестве образца сравнения при градуировке прибора было предложено использовать кристалл  $\text{LiNbO}_3$  с известным соотношением лития и ниобия. Квантификация аналитического сигнала, полученного в количественном методе анализа, с помощью обзорного метода позволила оценить концентрации собственных, легирующих и примесных элементов. Изучение распределения элементов в долевом и поперечном направлении позволило получить достоверные сведения о характере изменения концентрации легирующего и собственных элементов на границах полос роста в кристаллах ниобата лития, легированных эрбием и магнием, а также распределение легирующего и примесных элементов в кристалле ниобата лития, легированного бором.

### Литература

1. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses / M. Wiedenbeck, P. Alle, F. Corfu et al. // Geostandards Newsletter. 1995. Vol. 19. P. 1-23.

2. Further characterisation of the 91500 zircon crystal / M. Wiedenbeck et al. //Geostand. Geoanal. Res. 2004. Vol. 28, № 1. P. 9-39.
3. GeoRem: site. URL: [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\\_query.asp](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp) (дата обращения: 15.05.2014).

#### **Сведения об авторах**

**Дрогобужская Светлана Витальевна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, Г.Апатиты, Россия, Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

**Новиков Андрей Игоревич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, Г.Апатиты, Россия, 9537519571@mail.ru

**Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

**Novikov Andrey Igorevich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, 9537519571@mail.ru

УДК 543.05, 546.9

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ ФИБАН**

**С.В. Дрогобужская<sup>1</sup>, С.А. Соловьев<sup>2</sup>, А.А. Широкая<sup>1</sup>, А.Г. Касиков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН, Минск, Беларусь

#### **Аннотация**

Полиакрилонитрильные волокна ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5 применены для сорбционного извлечения платиновых металлов из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов. Волокна отличаются быстрой кинетикой. Установлено влияние хлорид-иона и серной кислоты на степень извлечения элементов.

#### **Ключевые слова:**

полиакрилонитрильные волокна, ФИБАН, платиновые металлы, сорбционное извлечение, хлоридные и хлоридно-сульфатные растворы.

## **SORPTION EXTRACTION OF PLATINUM METALS BY FIBAN POLYACRYLONITRILE FIBERS**

**S.V. Drogobuzhskaya<sup>1</sup>, S.A. Solov'yev<sup>2</sup>, A.A. Shirokaya<sup>1</sup>, A.G. Kasikov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Institute of Physical Organic Chemistry of the NAS, Minsk, Belarus

#### **Abstract**

FIBAN AK-22 and FIBAN A-5 polyacrylonitrile fibers have been applied for sorption of platinum metals from chloride and chloride-sulfate solutions. The fibers are characterized by fast kinetics. The influence of the chloride ion and sulfuric acid on the degree of extraction of elements, has been determined.

#### **Keywords:**

polyacrylonitrile fibers, FIBAN, platinum metals, sorption extraction, chloride and chloride-sulfate solutions.

Свойства платиновых металлов (ПМ) и их стоимость обеспечивают к ним постоянный интерес. Большое количество этих металлов остается в продуктах и отходах металлургических и аффинажных производств. Таким образом, существует потребность эффективного извлечения ПМ, входящих в состав природного сырья, потерянных в значительной мере при обработке руд, отходов производств и выбросов. Для решения подобных проблем целесообразно использовать сорбционный метод. Он обладает рядом преимуществ – высокой эффективностью, селективностью извлечения, а так же простотой исполнения. Среди широкого спектра сорбентов для



извлечения платиновых металлов наиболее перспективны хелатообразующие, отличающиеся высокой избирательностью и прочностью связывания элементов. Их свойства зависят, главным образом, от природы функциональных групп и условий эксперимента. Широкое распространение получили хелатообразующие волокнистые сорбенты с полиакрилонитрильной матрицей. Их применение способно значительно повысить эффективность сорбционного выделения.

Нами изучены сорбционные свойства полиакрилонитрильных волокон ФИБАН АК-22 и А-5, которые синтезированы в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. Данные сорбенты обладают хорошей кинетикой и перспективны для извлечения благородных металлов (БМ) [1]. Основные свойства волокон представлены в табл.1. Это материалы с полиакрилонитрильной матрицей и аминогруппами различной силы, они представляют собой штапельное нетканое иглопробивное полотно, обладающее хорошей стойкостью к агрессивным средам и органическим растворителям. Волокно АК-22 устойчиво по отношению к концентрированным растворам HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в концентрированном NaOH подвергается гидролизу с накоплением карбоксильных групп, не разрушается в циклах кислотного-содовой обработки, увлажнения – высушивания и выдерживает кратковременный нагрев до 140°C. Моноволокна ФИБАН имеют диаметр 20-30 мкм, что соответствует гранулированному иониту с дисперсностью 300 меш. Скорость процессов на данных волокнах выше, чем на гранулированных ионитах, при этом они не испытывают высокого сопротивления фильтрующего слоя потоку жидкости. ФИБАН А-5 также иглопробивное нетканое полотно, которое может содержать в качестве примесей SO<sub>2</sub>, HCl, HF, органические кислоты.

Таблица 1. Свойства волокон ФИБАН

Тип волокна	ФИБАН А-5	ФИБАН АК-22
Полимерная матрица	Полиакрилонитрильное волокно	
Тип	Полифункциональный с преобладанием определенных аминогрупп	
Функциональная группа	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , =NH, -COOH	≡N, =NH, -NH <sub>2</sub> , -COOH
Физическая форма	Нетканое полотно, светло-желтое	Нетканое полотно, светло-желтое
Статическая обменная емкость, мг-экв/г	4.2 (по -NR <sub>2</sub> ) 0.5 (по -COOH)	3.5 (по аминогруппам) 1.0 (по -COOH)
Набухание, г H <sub>2</sub> O/г ионита	1.4	0.7
Рабочий интервал pH	1-8	1-8
Максимальная температура работоспособности, °С	80	80 (кратковременный нагрев до 140 <sup>0</sup> С)
Осмотическая стойкость	Не разрушается в циклах кислотного-содовой обработки, увлажнения – высушивания	

Основные исследования были направлены на изучение равновесий в системах ФИБАН – хлоридный и ФИБАН – хлоридно-сульфатный раствор и оценку влияния хлорид- и сульфат-ионов на степень извлечения и коэффициенты распределения благородных металлов – платины (IV), палладия (II), родия (III), рутения (IV), иридия (IV) и осмия(IV).

В качестве исходных реагентов использовали: PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ru(OH)Cl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, IrCl<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Сорбционное концентрирование проводили в статическом режиме при комнатной и повышенной температуре (80<sup>0</sup>С). Для оценки избирательности извлечения БМ изменяли концентрацию соляной и серной кислоты и pH растворов при постоянной концентрации хлорид-иона. Массовую концентрацию благородных металлов определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборах Optima 8300 и ELAN-9000 DRC-e (Перкин Элмер, США).

В результате эксперимента были определены степени извлечения и рассчитаны коэффициенты распределения Pt(IV), Pd(II), Ru(IV), Rh(III), Os(IV) и Ir(IV) в системах ФИБАН АК-22 – водный раствор и ФИБАН А-5 – водный раствор и получены их зависимости от концентрации соляной, серной кислоты и pH равновесного раствора. Волокна ФИБАН обладают быстрой кинетикой. Время полусорбции палладия, родия и иридия при комнатной температуре, а осмия и платины при нагревании в системах ФИБАН АК-22 – водный раствор составляет несколько минут, рутения – порядка 20 мин.

В таблице 2 указаны диапазоны pH и концентрации соляной кислоты, при которых достигаются максимальные значения степени извлечения ( $R_{max}$ ) элементов и соответствующие коэффициенты распределения ( $K_d \text{ max}$ ). ФИБАН АК-22 одинаково эффективно извлекает не только Pt и Pd, но и иридий, что не характерно для большинства сорбционных материалов. На основании полученных зависимостей групповому извлечению платиновых металлов ФИБАН АК-22 соответствует pH ~3, а ФИБАН А-5 – pH ~3.5 при температуре 20<sup>0</sup> С и pH 3-5 при температуре 80<sup>0</sup>С.

**Таблица 2.** Диапазоны рН при максимальной степени извлечения и коэффициента распределения ( $C_{Cl} \sim 0.2M$ )

Сорбент	ФИБАН АК-22			ФИБАН А-5		
	диапазон рН	$R_{max}, \%$	$K_{d max}, \text{мл/г}$	диапазон рН	$R_{max}, \%$	$K_{d max}, \text{мл/г}$
Pt	< 0.5 М НСl	97	$1 \cdot 10^4$	1-3	96	$4.5 \cdot 10^3$
Pd	< 0.5 М НСl	~100	$3.5 \cdot 10^4$	2-5	99	$2.1 \cdot 10^4$
Ru	3-6	91	$3 \cdot 10^3$	5	89	$1.5 \cdot 10^3$
Rh	3-5	80	$1.2 \cdot 10^3$	6	85	$1.1 \cdot 10^3$
Ir	> 1 М НСl	~100	$1 \cdot 10^5$	5.5	73	$0.6 \cdot 10^3$
Os	> 1 М НСl	~100	$7 \cdot 10^4$	2.5-5	94	$3.5 \cdot 10^3$

Изучено влияние хлорид-иона на сорбцию ПМ из модельных растворов ФИБАН АК-22 при выбранных условиях. Повышение концентрации хлорид-иона способствует увеличению степени извлечения ряда элементов (табл.3). Повышение температуры, при которой осуществляется сорбция на ФИБАН АК-22, способствует увеличению степени извлечения элементов, особенно родия и рутения, и родия, рутения и иридия при сорбции на ФИБАН А-5.

**Таблица 3.** Степень извлечения элементов при сорбции суммы платиновых металлов (рН~3,  $n=3$ )

Элемент	Концентрация NaCl	
	0.5 моль/л	1.0 моль/л
	степень извлечения, %	
Rh	80	89
Ru	73	86
Pd	96	99
Ir	99.9	99.9
Pt	87	94

Для систем ФИБАН А-5 – водный раствор при варьировании концентрации хлорид-иона изучено влияние серной кислоты. Повышение концентрации хлорид-иона от 0.5 до 1 моль/л практически не влияет на сорбцию металлов. Изменение концентрации серной кислоты от 0.25 до 3 моль/л также не оказывает негативного влияния на сорбцию всех элементов, при этом степень извлечения осмия возрастает до 98%. Повышение температуры в данном случае способствует извлечению благородных металлов незначительно.

ФИБАН АК-22 также эффективно концентрирует БМ не только из хлоридных, но и из сульфатных растворов, при этом полнота извлечения сохраняется в широких пределах варьирования параметров системы.

Для доказательства вышесказанного ФИБАН АК-22 и А-5 опробованы для извлечения ПМ из растворов сложного состава. Массовые концентрации матричных элементов и исходные концентрации благородных металлов в растворах приведены в табл.4.

**Таблица 4.** Состав технологических растворов

Элемент	Массовая концентрация, г/л							
	Cu	Ni	Co	Fe	Se	Te		
Раствор 1	0.35	0.26	0.006	0.11	26.7	0.010		
Раствор 2	0.25	0.18	0.003	0.03	0.18	0.006		
Технологическая пыль*	19.6	0.55	–	3.35	0.12	0.002		
Элемент	Массовая концентрация, мг/л							
	Rh	Ru	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Раствор 1	0.081	0.517	0.010	0.018	427.3	0.100	0.0015	0.0004
Раствор 2	0.019	0.193	0.0002	0.010	1.94	0.034	0.0025	0.0002
Технологическая пыль*	3.8	0.29	0.44	122.4	1.68	0.01	0.12	0.13

\* – массовая доля, %; для ПМ –  $10^{-4}\%$ .

Сорбционное концентрирование растворов проводили при температуре 80°C в течение 2 ч при разных условиях – без изменения кислотности исходного раствора (~2 моль/л) и при рН ~3. Сорбцию из растворов, полученных вследствие растворения технологической пыли смесью азотной и соляной кислот, проводили при рН ~1. Степень извлечения металлов показана в табл.5.

**Таблица 5.** Степень извлечения платиновых металлов из технологических растворов

Элемент	Степень извлечения, %			
	ФИБАН АК-22			ФИБАН А-5
	раствор 1		раствор 2	технологическая пыль
	рН 3	без изменения кислотности		рН 1
Rh	87	89	84	76
Ru	89	90	81	79
Pd	90	88	99.9	42
Os	99.9	99.9	80	-
Ir	90	90	94	34
Pt	99.4	99.9	99.9	72

ФИБАН АК-22 практически полностью извлекает ПМ из представленных технологических растворов, в то время как из раствора, полученного после растворения технологической пыли извлекаются только родий, рутений и платина. Причиной может служить присутствие в последнем азотной кислоты, влияние которой детально не изучалось.

Результаты десорбции ПМ в данной работе не представлены, однако в соответствии с данными работы дальнейший аффинаж ПМ возможен и методом сжигания, так как себестоимость этой операции составляет всего около 1% от извлеченных металлов [2]. Таким образом, данные волокна можно рекомендовать для извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава.

#### Литература

1. Дякин А.А. Дрогобужская С.В. Сорбционное извлечение благородных металлов полиакрилонитрильным волокном ФИБАН // Матер. VII межрегион. молод. науч.-практич. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 10-12 апреля 2013 г.). Апатиты, 2013. С. 20-24.
2. Yachorava V., Kotze M., Macheru P. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams // Precious Metals. 2013. P. 225-242.

#### Сведения об авторах

##### **Дрогобужская Светлана Витальевна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Drogo\_sv@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Соловьев Сергей Александрович,**

к.х.н., Институт физико-органической химии НАН, г.Минск, Беларусь

##### **Широкая Анна Александровна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, 9537519571@mail.ru

##### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Kasikov@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Drogo\_sv@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Solovjev Sergey Aleksandrovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Physical Organic Chemistry of the NAS, Minsk, Belarus

##### **Shirokaya Anna Aleksandrovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, 9537519571@mail.ru

##### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [Kasikov@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:Kasikov@chemistry.kolasc.net.ru)

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ ТВЕРДЫХ ПРЕКУРСОРОВ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> И ШИХТЫ LiTaO<sub>3</sub>

*И.Р. Елизарова, С.М. Маслобоева, **В.Т. Калинин***

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

### Аннотация

Рассмотрены возможности и особенности применения лазерной абляции (ЛА) при исследовании микрогомогенности и состава пентаоксидов тантала и синтезированной на их основе шихты танталата лития, легированных в небольших концентрациях редкоземельными элементами (TR). Показано, что ЛА может быть проведена на таблетированных без связующего образцах прекурсора Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>⟨TR⟩ и шихты LiTaO<sub>3</sub>⟨TR⟩. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определены пределы обнаружения TR и найдены условия их количественного анализа. На основе рассчитанных значений среднеквадратичного отклонения  $S_r$  доказано химически однородное распределение легирующей примеси в исследуемых образцах.

### Ключевые слова:

*лазерная абляция, масс-спектрометрия, пентаоксид тантала, шихта танталата лития, легирование, редкоземельные элементы, состав, микрогомогенность.*

## MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS WITH LASER ABLATION OF DOPED Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> POWDERY SOLID PRECURSORS AND LiTaO<sub>3</sub> CHARGE

*I.R. Elizarova, S.M. Masloboeva, **V.T. Kalinnikov***

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

### Abstract

Feasibility and features of laser ablation (LA) in studies of microhomogeneity and composition of tantalum pentoxides and a lithium tantalite charge, synthesized from them, slightly doped with rare-earth elements (TR) are discussed. It has been shown that LA can be applied to precursor tablets of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>⟨TR⟩ and a LiTaO<sub>3</sub>⟨TR⟩ charge molded without adhesives. The limits of TR detection and conditions for TR quantitative analysis were determined using the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP MS). Chemical homogeneity of the dopant distribution was proved using the calculated values of Sr root-mean-square deviation.

### Keywords:

*laser ablation, mass spectrometry, tantalum pentoxide, lithium tantalate charge, doping, rare-earth elements, composition, micro homogeneity.*

Кристаллы танталата лития применяют в производстве электронно-оптических, пиро- и пьезоэлектрических и других устройствах. Легирование редкоземельными элементами монокристаллов LiTaO<sub>3</sub> модифицирует их свойства. Разработать технологию получения исходных компонентов для выращивания бездефектных однородных кристаллов невозможно без применения высокоэффективных и оперативных методов контроля качества синтезированных продуктов. В данной работе представлены результаты масс-спектрометрического анализа с лазерной абляцией (ЛА МС-ИСП) порошковых образцов, таблетированных без связующего для скрин-тестирования микрогомогенности пентаоксидов тантала и шихты танталата лития, легированных редкоземельными элементами. Энергию лазерного пучка использовали для испарения (вскрытия) проб.

Традиционно метод ЛА МС-ИСП-анализа с чувствительностью до единиц ppb (10<sup>-7</sup> мас. %) применяют для плотных твердых образцов. В последние годы метод опробован для анализа порошкообразных проб в виде таблеток со связующим компонентом [1]. Впервые сведения о возможности изучения таблетированных без связующего проб ЛА ИСП-МС-методом приведены в [2-4]. Имеющийся опыт по использованию лазерной абляции в масс-спектрометрическом анализе не дает однозначного ответа о выборе условий исследования состава и химической гомогенности проб и предопределяет актуальность решения проблемы выбора стандартных и эталонных образцов для ЛА МС-ИСП-анализа. Для порошковых таблетированных проб эта проблема мало изучена.

Прекурсоры Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>⟨TR⟩ и шихту LiTaO<sub>3</sub>⟨TR⟩ (TR = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) получали по технологической схеме, приведенной в [5]. В качестве исходного сырья для получения соединений тантала использовали танталовые отходы, которые растворяли в смеси фтористоводородной и серной кислот. Затем проводили экстракционную очистку растворов с целью получения высокочистого фторидного танталсодержащего резкстракта, из которого 25%-м раствором NH<sub>4</sub>OH осаждали гидроксид тантала. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре и затем репульпацией

трехкратно промывали деионированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:(2-3). Допирование катионами TR<sup>3+</sup> очищенного и высушенного гидроксида тантала (влажностью ~65%) проводили на стадии сорбции путем его смешения с растворами TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> заданной концентрации. Пульпу отфильтровывали, осадок промывали деионированной водой, сушили при 120<sup>0</sup>С и прокаливали при 1000<sup>0</sup>С. Установлено, что оптимальными условиями для получения Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(TR) заданного состава являются: pH раствора TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1.5÷2, соотношение Т:Ж=1:1-1.5, время перемешивания 1-3 ч в зависимости от массы образцов.

Полученный прекурсор Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(TR) подвергали отжигу при 1300<sup>0</sup>С в течение 3 ч для стабилизации структуры пентаоксида тантала. Затем его смешивали с карбонатом лития, исходя из мольного отношения [Li]/[Ta]=0.9417. Смесь гомогенизировали в смесителе и далее в камерной печи при 1200<sup>0</sup>С в течение 3 ч проводили твердофазный синтез порошковой шихты LiTaO<sub>3</sub>(TR) конгруэнтного состава с заданной концентрацией легирующей примеси TR.

Данные РФА и ИК спектроскопии показали, что в диапазоне концентраций TR от 0.1 до 1.5 мас. % в Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получается монофазная шихта LiTaO<sub>3</sub>, что является необходимым условием при выращивании монокристаллов танталата лития методом Чохральского. При концентрациях выше 1.5 мас. % TR наблюдалось образование второй фазы.

Легирующие редкоземельными элементами пентаоксида тантала и танталата лития приводило к повышению их химической стойкости в минеральных кислотах. Это не позволяло проводить полный перевод проб в раствор открытым кислотным вскрытием. Сплавление с дальнейшим выщелачиванием приводило к гидролизу и образованию оксо-соединений с низкой растворимостью. Автоклавное кислотное вскрытие вместе с процедурами отмывки и подготовки автоклавов занимало не менее 2 дней. Поэтому лазерная абляция являлась актуальной альтернативной заменой вышеперечисленных методов вскрытия пробы.

Порошки прекурсора и шихты прессовали при давлении ~10<sup>6</sup> Па и готовили таблетки диаметром 12 мм без использования связующего компонента. Исследования проводили на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с приставкой лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research, США) с длиной волны лазерного излучения 266 нм.

Для анализа прекурсоров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(TR) с различным содержанием TR использовали геологический ГСО состава апатитового концентрата (ГСО 2462) с аттестованными значениями концентраций (мас. %): Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.040, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.14, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.021, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.0058, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.022, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.0078, а для анализа шихты LiTaO<sub>3</sub>(TR) в качестве эталонных образцов применяли таблетированные образцы пентаоксида тантала, легируемые редкоземельным элементом. В качестве холостого опыта использовали высокочистый аргон по ГОСТ 10157.

В таблице 1 показано, что пределы обнаружения РЗЭ в таблетированных порошковых пробах в 3-10 раз ниже, чем при использовании твердых проб (стандартное стекло NIST-612).

**Таблица 1.** Пределы обнаружения (ppm) ЛА-МС-ИСП при определении редкоземельных элементов, рассчитанные с использованием стандартного стекла NIST 612 и таблетированного ГСО 2462-82

Элемент	NIST 612	ГСО 2462-82
La	0.070	0.012
Ce	0.078	0.011
Pr	0.038	0.008
Nd	0.17	0.025
Sm	0.22	0.021
Eu	0.085	0.019
Gd	0.77	0.015
Tb	0.043	0.015
Dy	0.27	0.028
Ho	0.10	0.042
Er	0.25	0.018
Tm	0.051	0.012
Yb	0.34	0.031
Lu	0.035	0.010
Y	0.19	0.028

Принципиальные подходы к анализу прекурсоров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(TR) и шихты LiTaO<sub>3</sub>(TR) были одинаковы и приведены на примере образцов, содержащих в качестве легирующей примеси Sm. Исследование кратеров, образованных в результате лазерной абляции, показало, что увеличение количества лазерных импульсов не нарушает цилиндричность кратеров и не искажает их диаметр (100 мкм). На основе измерений, проведенных с использованием микроскопа Leica DM2500 P, установлено, что кратеры (рис.1) сформированы со средним значением диаметра 105±2.97 мкм (СКО=1.72).

Количественный ЛА МС-ИСП-анализ образцов пентаоксида тантала, легированных самарием, проведен при использовании градуировочной зависимости, построенной с применением таблетированного ГСО 2462 (число определений  $n=4$ ) при регистрации масс-спектра в режиме «скачков по пикам» (3 скачка на пике, 3 сканирования пика, 3 реплики сканирования масс-спектра). Полученные результаты отражены в табл.2.

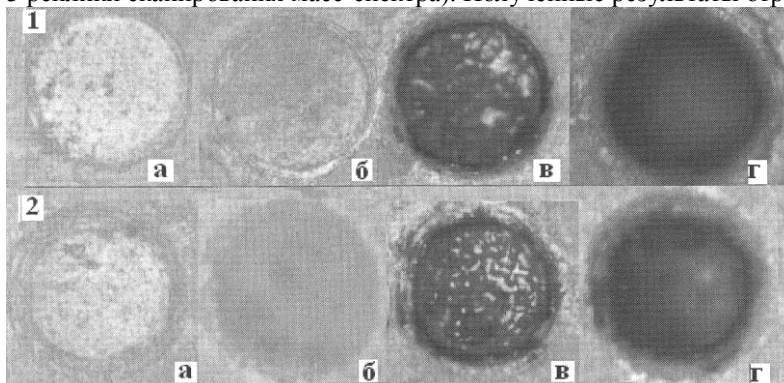


Рис.1. Кратеры после лазерной абляции таблетированных образцов:

1 – ГСО 2462-82 (апатитовый концентрат); 2 –  $Ta_2O_5(Sm)$  (1.0 мас. %). а – единственный импульс; б – 10; в – 50; г – 1000 импульсов. Мощность и частота следования импульсов соответственно 60% и 5 Гц, диаметр лазерного пучка 100 мкм

Метод ЛА МС-ИСП показал высокую прецизионность (степень близости результатов анализа, полученных независимыми методами в конкретных регламентированных условиях) с рентгенофлуоресцентным методом, результаты анализа соответствовали заданным значениям концентрации самария, определенным по навеске легирующей примеси, введенной на стадии синтеза прекурсора  $Ta_2O_5(Sm)$  (табл.2).

**Таблица 2.** Результаты определения самария в исследуемых образцах легированных прекурсоров и шихты танталата лития

$Ta_2O_5(Sm)$				$LiTaO_3(Sm)$			
заданная концент-рация, мас. %	концентрация Sm по данным ЛА МС-ИСП-анализа, мас. %	относи-тельное стандартное отклонение $S_p$ , %	концентрация Sm в $Ta_2O_5$ по данным рентгенофлуорес-центного анализа, мас. %	заданная концент-рация, мас. %	концентрация Sm по данным ЛА МС-ИСП-анализа, мас. %	относи-тельное стандартное отклонение $S_p$ , %	концентрация Sm в $Ta_2O_5$ по данным рентгенофлуорес-центного анализа, мас. %
0.1	0.105	3.25	0.093	0.094	0.095	6.69	0.088
0.5	0.494	4.19	0.480	0.470	0.446	5.08	0.435
1.0	0.988	2.00	0.972	0.940	0.918	4.00	0.909
1.5	1.560	2.55	1.429	1.410	1.375	4.09	1.430

Подтверждение химического состава  $Ta_2O_5(Sm)$  позволило использовать эти образцы в качестве эталонов для построения градуировочных характеристик при аналитическом определении самария в пробах шихты  $LiTaO_3(Sm)$ . Предпочтение  $Ta_2O_5(Sm)$  перед ГСО 2462-82 обусловлено близостью природы  $Ta_2O_5(Sm)$  к  $LiTaO_3(Sm)$ .

Получены градуировочные функции, построенные с использованием набора таблеток порошка шихты  $Ta_2O_5(Sm)$  для изотопов  $^{147}Sm$ ,  $^{149}Sm$ ,  $^{150}Sm$ ,  $^{152}Sm$ ,  $^{154}Sm$ . Уравнения линейных градуировочных зависимостей:

$$\begin{aligned}
 \text{для } ^{147}Sm & \quad Int \text{ (имп/с)} = (5.6818 \pm 0.0567) \cdot C_{Sm}(\text{ppm}), & R = 0.999255, \\
 \text{для } ^{149}Sm & \quad Int \text{ (имп/с)} = (5.1059 \pm 0.0553) \cdot C_{Sm}(\text{ppm}), & R = 0.999120, \\
 \text{для } ^{150}Sm & \quad Int \text{ (имп/с)} = (2.6770 \pm 0.0242) \cdot C_{Sm}(\text{ppm}), & R = 0.999388, \\
 \text{для } ^{152}Sm & \quad Int \text{ (имп/с)} = (9.3591 \pm 0.0715) \cdot C_{Sm}(\text{ppm}), & R = 0.999563, \\
 \text{для } ^{154}Sm & \quad Int \text{ (имп/с)} = (7.6194 \pm 0.0702) \cdot C_{Sm}(\text{ppm}), & R = 0.999363,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $R$  – коэффициент аппроксимации линейной градуировочной функции;  $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ мас. \%}$ .

Отношение природной распространенности изотопов самария в ряду  $^{150}Sm$ : $^{149}Sm$ : $^{147}Sm$ : $^{154}Sm$ : $^{152}Sm$  соответствует 1:1.87:2.03:3.08:3.62. В этом ряду изотопов отношение угловых коэффициентов зависимостей (1) составило 1:1.91:2.12:2.85:3.50, что в дополнение с экстраполяцией в начало координат подтвердило правильность полученных линейных аппроксимаций и корректность использования для ЛА МС-ИСП-анализа таблетки порошкового геостандарта ГСО 2462-82. Для получения результатов количественного ЛА МС-ИСП-анализа  $LiTaO_3(Sm)$ , представленных в табл.2, использовали зависимости (1).

Исследование микрогомогенности по легирующей примеси TR проводили на образцах состава  $Ta_2O_5(0.1-1.5 \text{ мас. \% TR})$  и  $LiTaO_3(0.09-1.41 \text{ мас. \% TR})$ , так как в этом диапазоне концентраций синтезируется монофазная шихта  $LiTaO_3$ . Выводы о равномерности распределения TR делали по величине относительного

стандартного отклонения интенсивности аналитического сигнала  $S_r$  при регистрации ионного тока. Сканирование таблетированной пробы проводили по поверхности с пошаговым сдвигом лазерного луча диаметром 100 мкм на величину  $7 \pm 2$  мкм и вглубь образца с шагом не более 1 мкм (рис.2). Значения  $S_r$  для всех образцов были близки к  $S_r$  холостого опыта. Для проб с Sm величины  $S_r$  приведены в табл.2. На рис.3 показано изменение аналитического сигнала разных изотопов Sm в ходе ЛА МС-ИСП-анализа.

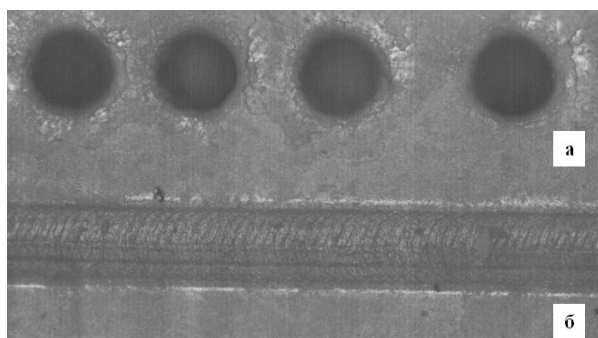


Рис.2. Кратеры после лазерной абляции таблетированных образцов:  $\text{LiTaO}_3(\text{Sm})$  (0.9 мас. %): а – вглубь образца; б – с пошаговым сдвигом по поверхности образца. Мощность и частота следования импульсов соответственно 60% и 5 Гц, диаметр лазерного пучка 100 мкм

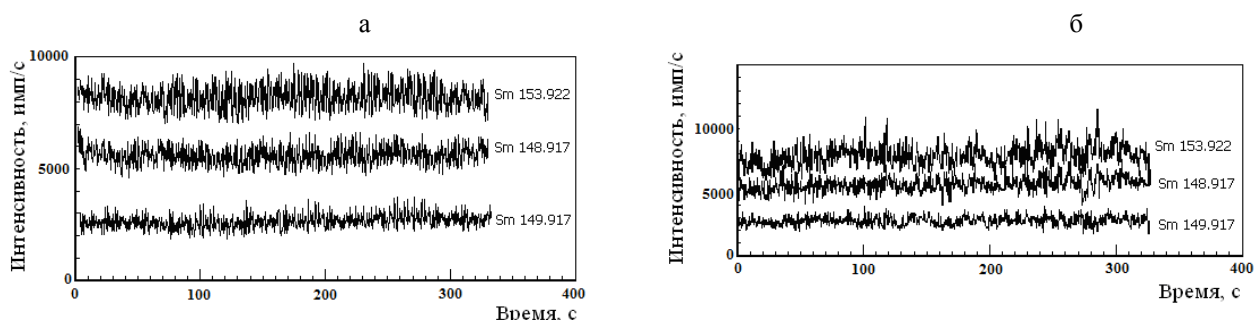


Рис.3. Изменение интенсивности аналитического сигнала изотопов Sm при пошаговой лазерной абляции (шаг 7-9 мкм) по поверхности таблетированного образца: а –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (0.1 мас. % Sm); б –  $\text{LiTaO}_3$  (0.09 мас. % Sm). Диаметр лазерного пучка 100 мкм, частота следования импульсов 5 Гц, мощность лазерного импульса 60%

Аналогичный характер имели графики при анализе всех исследуемых образцов, содержащих TR. Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов TR свидетельствует, что параметр  $S_r$  для порошковых образцов  $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{TR})$  составляет 2-6%, для шихты  $\text{LiTaO}_3(\text{TR})$  – 4-7%, что меньше погрешности метода анализа (10%) для твердых однородных образцов, например для стандартного стекла NIST 612, что свидетельствует о химической однородности проб по концентрации в них TR.

Таким образом, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и пробоотбором с помощью лазерной абляции (ЛА МС-ИСП) подтверждена химическая микрогомогенность синтезированных продуктов: прекурсоров  $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{TR})$  и полученной на их основе шихты  $\text{LiTaO}_3(\text{TR})$ . Впервые показана возможность количественного анализа ЛА-ИСП-МС-методом таблетированных порошковых проб, приготовленных без связующего компонента.

Результаты важны для выращивания бездефектных монокристаллов танталата лития оптического качества с высокой однородностью состава и заданной концентрацией легирующей примеси.

## Литература

1. Вотяков С.Л., Адамович Н.Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56-69.
2. Маслобоева С.М., Калинин В.Т., Елизарова И.Р. Технология получения легированных редкоземельными элементами пентаоксидов ниобия для синтеза шихты ниобата лития и выращивания из нее монокристаллов высокого оптического качества // Сб. материалов III Междунар. конф. по химии и химической технологии. (Ереван, 16-20 сентября 2013 г.). С. 73-76.
3. Синтез и свойства гомогенно легированных  $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Dy})$  и шихты состава  $\text{LiNbO}_3(\text{Dy})$  / С.М. Маслобоева, И.Р. Елизарова, Г.И. Кадырова, Л.Г. Арутюнян // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 8. С. 867-873.
4. Синтез и исследование гомогенно легированных прекурсора  $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{Sm})$  и шихты состава  $\text{LiTaO}_3(\text{Sm})$  / С.М. Маслобоева, И.Р. Елизарова, Г.И. Кадырова, Л.Г. Арутюнян // ЖПХ. 2015. Т. 88, № 2. С. 177-184.
5. Маслобоева С.М., Елизарова И.Р., Калинин В.Т. Синтез и исследование шихты танталата лития, легированной редкоземельными элементами // ДАН. 2015. № 4. С. 427-431.

## Сведения об авторах

### Елизарова Ирина Рудольфовна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### Маслобоева Софья Михайловна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, maslo\_sm@chemy.kolasc.net.ru

### Elizarova Irina Rudolfovna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### Masloboeva Sofia Mikhaylovna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslo\_sm@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.51:661.888.3

## ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И МАКРОПРИМЕСЕЙ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРЕКУРСОРОВ $Ta_2O_5$ И ШИХТЫ $LiTaO_3$

*И.Р. Елизарова, С.М. Маслобоева*

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

### Аннотация

Определены условия и особенности масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) макро- и микропримесей в прекурсорах  $Ta_2O_5$  и шихте  $LiTaO_3$ . Показано наличие матричного эффекта. Рассчитаны пределы обнаружения (ПО) для макропримесей Gd, Er, Dy и микропримесей (18 элементов) с учетом влияния матричного элемента Ta и раствора кислот вскрытия пробы. Дана оценка правильности МС-ИСП-анализа, проведено сопоставление полученных результатов с данными оптического эмиссионного спектрального (ОЭСА) и рентгенофлуоресцентного спектрального (РФСА) анализов.

### Ключевые слова:

*масс-спектрометрический анализ, примеси, прекурсоры  $Ta_2O_5$ , шихта  $LiTaO_3$ .*

## FEATURES OF MASS-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF MICRO- AND MACROIMPURITIES IN ACID SOLUTIONS OF $Ta_2O_5$ PRECURSORS AND $LiTaO_3$ CHARGE

*I.R. Elizarova, S.M. Masloboeva*

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

### Abstract

Conditions and peculiarities of mass-spectrometric analysis with inductively coupled plasma (MS-ICP) of macro- and micro impurities in  $Ta_2O_5$  precursors and  $LiTaO_3$  charge have been determined. The presence of matrix effect has been noted. The detection limits (DL) for Gd, Er, Dy macroimpurities and microimpurities (18 elements) have been calculated with regard for the effect of the matrix element Ta and of the acid solution after a sample dissolution. The correctness of MS-ICP analysis has been assessed. The obtained results have been compared with the data of the optic emission spectral and X-ray fluorescent spectral analyses (OESA and XFSA, respectively).

### Keywords:

*mass-spectrometric analysis, impurities  $Ta_2O_5$  precursors  $LiTaO_3$  charge.*

При производстве полупроводниковых материалов, оптических волокон и элементов микроэлектроники необходимо в твердых прекурсорах  $Ta_2O_5$  и шихте  $LiTaO_3$  контролировать загрязняющие микропримеси на уровне до  $10^{-7}$  % мас., а легирующие компоненты до 0.1-3% мас. Для количественного анализа используют радиохимические, атомно-спектрометрические и масс-спектрометрические методы с предварительным концентрированием примесей или их отделением от основы [1-4]. Так, на сорбенте Полиоргс VII [5] методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при анализе высокочистых тантала и ниобия достигнуты ПО примесей от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-3}$ % мас. Схожие ПО установлены в [6, 7]. При предварительном отделении аналитов на анионообменнике от Nb-матрицы [4] для ряда элементов получены ПО, равные (1-10)



$10^{-7}$ % мас. В работе [8] ПО примесей на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. в высокочистом тантале определяли методом МС-ИСП. Авторы экстракционно отделяли Nb от V, Zr, Hf, W. При определении изотопов РЗЭ в танталовых мишенях метод МС-ИСП применен с предварительной экстракцией тантала [9, 10].

Практически во всех работах, описывающих анализ материалов на основе тантала и ниобия, отмечено наличие матричного эффекта, заключающегося в снижении интенсивности аналитического сигнала примеси при высокой концентрации ионов основы в анализируемом растворе пробы. В работе [11] при МС-ИСП-анализе растворов высокочистого пентаоксида ниобия обнаружено снижение интенсивности сигналов микропримесей Ca, Fe, Ti, Mg, Si с увеличением содержания ниобия более 14-15 мг/л. Результаты работы [11] подтверждены в [4]. В публикации [12] обзорного характера отмечено, что снижение приборной чувствительности в 1.5 раза возможно даже при анализе 3-4 проб подряд. Обращено внимание на то, что развитие методов прямого анализа растворов твердых проб без концентрирования актуально как более простой вариант, перспективный для внедрения метода в рутинную практику лабораторий.

Хотя практически все исследования посвящены определению условий анализа с предварительным выделением примесей из основы пробы ввиду ее матричного влияния, вопрос уровня безопасной матричной концентрации для прямого определения концентрации примесей методом МС-ИСП в растворах на основе тантала остается открытым, не вполне изучены особенности применения метода анализа.

Нами определены условия МС-ИСП-анализа на приборе ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Выбор контролируемых микропримесей Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, W, Pb был продиктован требованиями ТУ 48-4-408-78. Растворы проб прекурсоров  $Ta_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ (TR) и нелегированной шихты  $LiTaO_3$  получены при кислотном вскрытии. При определении кремния пробы переводили в раствор в системе микроволнового вскрытия Speedwave BERGHOF MWS-3+. Концентрацию макропримесей (редкоземельные элементы) в шихте определяли после сплавления с гидрофторидом калия. Для исключения потерь аналитов и приобретения примесей дополнительных процедур отделение основы пробы (тантала) не проводили.

Относительное стандартное отклонение всех параллельных измерений не превышало 0.04, а неопределенность при приготовлении градуировочных растворов не превышала 2%. В качестве эталонных образцов использовали пентаоксиды тантала О.С.-1, О.С.-2, О.С.-7, изготовленные на Соликамском магниевом заводе и образец ТАО-1 (ТУ 48-4-408-78). Определения проводили сразу после завершения процедуры пробоподготовки. Стабильность растворенных проб подтверждали автоматическим расчетом  $S_r \leq 0.04$  при программном обслуживании количественного анализа.

Масс-спектрометр настраивали на максимум интенсивности аналитического сигнала при минимуме интенсивности оксидных (не более 1.5%) и двухзарядных ионов (не более 3%). Пределы обнаружения (табл.1) рассчитывали по  $3S$ -критерию, а для Si, Ca, Fe – в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения ELAN, динамической реакционной системы (ДРС) с напуском высокочистого метана производства компании Aldrich (99.998%). Оптимизация работы ДРС позволила выявить режимы работы, обеспечивающие минимальные пределы обнаружения Si, Ca, Fe: поток газа распылителя (Nebulizer Gas Flow) 0.86 л/мин, поток газа ДРС ячейки (Cell Gas) 0.1 мл/мин (для Si, Ca, Fe), напряжение контура ячейки (DRC Mode Cell Path Voltage) -15 В, постоянное напряжение на стержнях квадруполь ДРС ячейки (DRC Mode Quadrupole Rod Offset) -6.5 В, высокочастотное напряжение на квадруполе (Rejection Parameter «q») для Si 0.10, для Ca 0.55, для Fe 0.40 В.

**Таблица 1.** Пределы обнаружения (мкг/л) масс-спектрометрического анализа

Элемент	В растворе содержащем 30 мг/л Та на фоне 2% $HNO_3$	В растворе кислот вскрытия пробы высокочистого $Ta_2O_5$
Mg	0.0150	0.0308
Al	0.0383	0.0381
Si	0.0420	0.0531
Ca	0.0270	0.103
Ti	0.0105	0.0281
V	0.0233	0.0019
Cr	0.0133	0.0101
Mn	0.0088	0.0027
Fe	0.0250	0.0852
Co	0.0200	0.0019
Ni	0.0101	0.0153
Cu	0.0106	0.0027
Zr	0.0107	0.0202
Nb	0.0200	0.0318
Mo	0.0138	0.0007
Sn	0.0391	0.0020
W	0.0231	0.0195
Pb	0.0116	0.0086

**Таблица 2.** Результаты МС-ИСП- и ОЭСА(ДФС-13)-анализов высокочистого Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ТАО-1)

Элемент	ТУ 48-4-408-78 (ТаО-1), не более	Массовая доля в пробе (получено), %	
		МС-ИСП	ОЭСА
Mg	–	0.00022	0.0002
Al	0.0005	0.00017	<0.0005
Si	0.001	0.00087	<0.001
Ca	–	0.0004	0.0025
Ti	0.0001	0.00018	<0.0003
V	0.00001	0.000008	<0.0005
Cr	0.00005	0.000044	<0.0002
Mn	0.00001	0.000010	<0.0002
Fe	0.0005	0.0006	<0.0007
Co	0.00001	0.000009	<0.0005
Ni	0.00002	0.000015	<0.0005
Cu	0.00001	0.00001	<0.0005
Zr	–	0,000081	<0.0005
Nb	0.02	0.0021	0.002
Mo	0.00005	0.000013	<0.0005
Sn	–	0.00015	<0.0005
W	0.0001	0.00010	–
Pb	0.00001	0.00009	<0.0005

Пределы обнаружения для РЗЭ были равны: Gd – 1.51, Er – 1.87, Dy – 1.31 нг/л. Фактор разбавления проб составлял до 20000-33000, его учитывали для расчета ПО в твердой пробе.

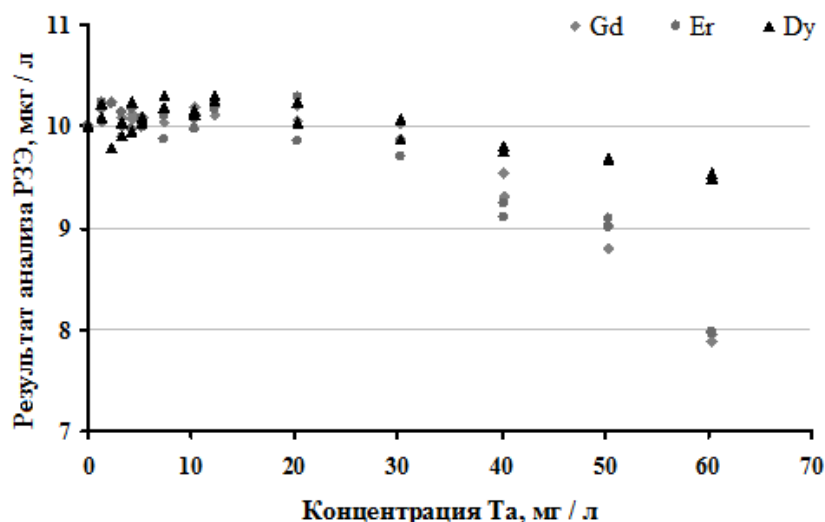
Оценку правильности МС-ИСП определений проводили, сопоставляя результаты анализа эталонных образцов и аттестованных значений. Она изменялась для О.С.-1 в интервале 2-30%, для О.С.-2 от 3.3 до 19.1%, для О.С.-7 от 0.1 до 12%. Сходимость результатов двух независимых методов (масс-спектрометрического и оптического эмиссионного спектрального) показана в табл.2. Разницу наблюдали только при определении кальция. Это может быть связано с отсутствием данных по концентрации кальция в эталонных образцах высокочистого пентаоксида тантала.

Исследовано влияние изменения концентрации ионов тантала на аналитический сигнал определяемых микропримесей. Для этого последовательно проанализированы модельные растворы, содержащие от 1 до 60 мг/л тантала и 10 мкг/л аналита. Стабильность интенсивности аналитического сигнала для всех элементов сохранялась вплоть до концентрации 30 мг/л Та, при этом концентрации контролируемых примесей отклонялись от заданного значения 10 мкг/л не более чем на 5%. При увеличении концентрации Та от 30 до 60 мг/л происходило существенное снижение определяемой концентрации примесей (табл.3). При концентрации Та 60 мг/л для Pb результат анализа был меньше почти на 30% от заданной концентрации. Видно, что матричный эффект значителен не только для Pb, но и для легких аналитов, например Mg и Si. По этой причине разбавление растворов при рутинном анализе проб подбирали таким образом, чтобы конечная концентрация Та не превышала 30 мг/л.

При концентрации 1-30 мг/л тантала в растворе его ионы не оказывают матричного эффекта на определение РЗЭ (рис.1). При содержании до 30 мг/л тантала в растворе отклонение результата определения концентрации примеси РЗЭ от ее заданной концентрации 10 мкг/л не превышало 5%. Если концентрация тантала превышала 30 мг/л, возникал матричный эффект – снижение интенсивности регистрируемого ионного тока аналитов, что влекло занижение результатов анализа (рис.).

**Таблица 3.** Отклонение результатов определения элементов от опорной концентрации аналита 10 мкг/л при изменении содержания тантала в растворе, %

Концентрация Та, мг/л	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
30	2.5	2.2	3.4	3.3	2.9	2.8	2.1	2.4	4.1
40	9.1	6.0	15.0	7.3	5.2	5.5	6.6	6.5	6.8
50	12.8	9.7	16.1	10.1	7.6	9.8	6.8	8.0	6.3
60	29.3	19.7	23.7	18.1	16.2	17.1	15.2	15.7	14.9
Концентрация Та, мг/л	Co	Ni	Cu	Zr	Nb	Mo	Sn	W	Pb
30	2.0	2.1	2.0	1.8	1.8	1.6	2.0	1.9	3.0
40	6.2	6.1	5.2	5.9	7.6	5.7	6.1	8.4	11.5
50	9.7	9.5	7.4	9.7	9.8	8.6	8.1	12.0	16.3
60	15.8	15.1	12.5	13.7	18.0	13.7	15.4	13.0	29.4



Влияние содержания Ta в растворе пробы на определение концентрации РЗЭ. Заданная концентрация аналитов – 10 мкг/л

Прекурсоры, легированные РЗЭ, получали по экстракционной технологии способами, описанными в работе [13]. В табл.4, 5 приведены результаты масс-спектрометрического определения гадолиния, диспрозия и эрбия в Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которые хорошо согласуются с расчетными значениями по навеске введенной легирующей примеси на стадии получения прекурсора Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Соответствие экспериментально полученных данных анализа с расчетными значениями отражает одновременно и качество анализа, и качество технологической методики приготовления прекурсора. Сходимость результатов РФСА- и МС-ИСП-анализов Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, легированного Er, с расчетной концентрацией 0.5% составила 91.1%; для образцов с добавкой Gd от 88.2 до 96.5% во всем концентрационном диапазоне примеси.

Таблица 4. Результаты РФСА- и МС-ИСП-анализов прекурсоров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, легированных Gd

Массовая доля Gd в Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			Сходимость с расчетными данными, %		Сходимость РФСА и МС-ИСП, %
расчетные данные	РФСА	МС-ИСП	РФСА	МС-ИСП	
0.11	0.11	0.10	100.0	92.7	92.7
0.24	0.26	0.24	93.3	99.6	93.4
0.53	0.59	0.52	88.3	98.5	88.2
0.87	0.94	0.99	91.6	86.3	95.1
1.39	1.43	1.27	96.9	91.2	88.4
1.73	1.69	1.88	97.7	91.2	88.6
2.60	2.38	2.57	91.6	98.8	92.2
3.71	3.68	3.81	99.2	97.3	96.5

Таблица 5. Результаты МС-ИСП-анализов прекурсоров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, легированных Dy, Er, и расчетные данные

Содержание РЗЭ в Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			Сходимость с расчетными данными, %	
расчетные данные	Dy	Er	Dy	Er
0.1	0.10	0.12	99.0	80.0
0.5	0.52	0.51	96.0	98.0
1.0	1.05	0.87	95.0	87.0
1.5	1.53	1.35	98.0	90.0
2.0	1.97	1.84	98.5	92.0
3.0	2.90	2.88	96.7	96.0

Для анализа шихты LiTaO<sub>3</sub> растворы вскрытых проб разбавляли до концентрации тантала не более критической по матричному эффекту. Результаты определений двумя независимыми методами приведены в табл.6.

Таким образом, показано, что при анализе проб твердых прекурсоров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и шихты LiTaO<sub>3</sub> наблюдается матричный эффект, поэтому определения требуется проводить при концентрации тантала в растворе не более 30 мг/л. Для достижения лучших ПО Si, Ca и Fe их концентрацию следует определять с использованием динамической реакционной системы. Соблюдение указанных условий позволяет проводить прямой МС-ИСП-анализ без отделения матрицы пробы или предварительного концентрирования аналитов.

Таблица 6. Результаты МС-ИСП- и ОЭСА-анализов шихты LiTaO<sub>3</sub>

Элемент	Массовая доля в шихте LiTaO <sub>3</sub> , %			
	нелегированная шихта		легированная шихта	
	МС-ИСП	ОЭСА	МС-ИСП	ОЭСА
Mg	2.1·10 <sup>-4</sup>	1.3·10 <sup>-3</sup>	1.0·10 <sup>-4</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Al	4.0·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	4.2·10 <sup>-4</sup>	<5·10 <sup>-4</sup>
Si	1.2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	1.0·10 <sup>-3</sup>	<1·10 <sup>-3</sup>
Ca	4.0·10 <sup>-4</sup>	<2·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-4</sup>	<4·10 <sup>-4</sup>
Ti	2.1·10 <sup>-4</sup>	≤3·10 <sup>-4</sup>	2.5·10 <sup>-4</sup>	<3·10 <sup>-4</sup>
V	4.0·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>	4.5·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Cr	7.0·10 <sup>-5</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>	7.4·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Mn	5.0·10 <sup>-5</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>	4.8·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Fe	4.8·10 <sup>-4</sup>	4.2·10 <sup>-4</sup>	5.3·10 <sup>-4</sup>	<6·10 <sup>-4</sup>
Co	5.0·10 <sup>-5</sup>	<7·10 <sup>-4</sup>	7.1·10 <sup>-5</sup>	<7·10 <sup>-4</sup>
Ni	3.1·10 <sup>-5</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>	4.5·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Cu	5.2·10 <sup>-5</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>	6.3·10 <sup>-5</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
Zr	2.2·10 <sup>-4</sup>	<1·10 <sup>-3</sup>	3.2·10 <sup>-4</sup>	<1·10 <sup>-3</sup>
Nb	2.5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	2.3·10 <sup>-3</sup>	<3·10 <sup>-3</sup>
Mo	4.3·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	4.1·10 <sup>-4</sup>	<5·10 <sup>-4</sup>
Sn	1.2·10 <sup>-4</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>	1.3·10 <sup>-4</sup>	<1·10 <sup>-4</sup>
W	2.3·10 <sup>-4</sup>	–	2.5·10 <sup>-4</sup>	–
Pb	1.1·10 <sup>-4</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>	1.3·10 <sup>-4</sup>	<2·10 <sup>-4</sup>

#### Литература

1. Caletka R., Haunsbeck R., Krivan V. Trace characterization of tantalum by NAA involving pre- and postirradiation separations // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1988. Vol. 120. P. 319-333.
2. Anderson S.T.G., Robert R.V.D., Farrer H.N. Determination of trace impurities in tantalum oxide and niobium oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1992. Vol. 7. P. 1195-1999.
3. Das N.R., Lahiri S. Liquid ion exchangers and their uses in the separation of zirconium, niobium, molybdenum, hafnium, tantalum and tungsten // Solvent extraction and ion exchange. 1991. Vol. 9, № 2. P. 337-381.
4. Kozono S., Haraguchi H. Determination of ultratrace impurity elements in high purity niobium materials by on-line matrix separation and direct injection/inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. 2007. № 72. P. 1791-1799.
5. Атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение примесей в особо чистых оксидах ниобия и тантала после отделения матрицы на сорбенте Полиоргс VII / О.Н. Гребнева, Н.И. Щербинина, И.В. Кубракова и др. // ЖАХ. 1998. Т. 53, № 1. С. 89-94.
6. Kozono S., Takashi R., Haraguchi H. Determination of ultratrace impurities in high purity tantalum materials by on-line anion exchange matrix separation and inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Analyt. Sci. 2000. Vol. 16. P. 69-74.
7. Determination of trace impurities high-purity niobium and tantalum matrices by inductively coupled plasma mass-spectrometry / T. Kong-Quan, H. Hong-Mei, Z. Wei-Jie et al. // Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2004. Vol. 3. P. 387-391.
8. Pandy V.K., Becker J.S., Dietze H.-J. Determination of trace impurities in tantalum by inductively coupled plasma mass spectrometry after removal of the matrix by liquid-liquid extraction // Anal. Chim. Acta. 1996. Vol. 329. P. 153-159.
9. Becker J.S., Kerl W., Dietze H.J. Nuclide analysis of an irradiated tantalum target of a spallation neutron source using high performance ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 387. P. 145-154.
10. Application of capillary electrophoresis interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target / J.A. Day, J.A. Caruso, J.S. Becker, H.-J. Dietze // J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. Vol. 15. P. 1343-1348.
11. Елизарова И.Р., Маслобоева С.М. Определение примесных элементов в высокочистых твердых прекурсорах на основе пентаоксида тантала методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // ЖАХ. 2014. Т. 69, № 6. С. 660-669.
12. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.К. Карандашев, К.В. Жерноклеева, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1, ч. 1. С. 17-30.
13. Получение и исследование фазового состава лигатур Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Zn с низкими концентрациями Zn<sup>2+</sup> / С.М. Маслобоева, Г.И. Кадырова, О.А. Залкинд и др // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 3. С. 321-327.

## Сведения об авторах

**Елизарова Ирина Рудольфовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, elizarir@chemy.kolasc.net.ru

**Маслобоева Софья Михайловна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, maslo\_sm@chemy.kolasc.net.ru

**Elizarova Irina Rudolfovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, elizarir@chemy.kolasc.net.ru

**Masloboeva Sofia Mikhaylovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslo\_sm@chemy.kolasc.net.ru

УДК 669.294:548.73:538.991

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ ТАНТАЛА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ

**К.А. Ефимова<sup>1</sup>, Р.Н. Осауленко<sup>1</sup>, Д.В. Лобов<sup>1</sup>, Д.С. Крупянский<sup>1</sup>, В.М. Орлов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

Представлены результаты рентгенографического исследования танталовых порошков, полученных методом магнетермического восстановления танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$ . Установлено, что водород, растворенный в металле при обработке реакционной массы азотной кислотой, образует твердый раствор в порошке и уже после термообработки порошка с поверхностью  $96 \text{ м}^2/\text{г}$  при температуре  $200^\circ\text{C}$  переходит в фазу гидрида тантала. В зависимости от условий получения и обработки значительно меняются размеры неоднородностей электронной плотности.

### Ключевые слова:

магнетермическое восстановление тантала, рентгеноструктурный анализ, малоугловое рассеяние, твердый раствор, неоднородная структура.

## THE STUDY OF TANTALUM NANOPOWDERS BY X-RAY DIFFRACTION

**K.A. Efimova<sup>1</sup>, R.N. Osaulenko<sup>1</sup>, D.V. Lobov<sup>1</sup>, D.S. Krupianskiy<sup>1</sup>, V.M. Orlov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

<sup>2</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

The results of X-ray study of tantalum powders produced by the method of magnesium-thermal recovery of  $Mg_4Ta_2O_9$ , are discussed. It has been established that hydrogen, dissolved in a metal laundering acid, forms a solid solution. This solid solution with the surface area  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  at a temperature of  $200^\circ\text{C}$  turns into a phase of tantalum hydride under heat treatment. The sizes of the electron density irregularities vary considerably depending on the conditions of preparation and handling.

### Keywords:

magnesium-thermal recovery of tantalum, X-ray diffraction, small angle scattering, a solid solution, the heterogeneous structure.

При производстве танталовых порошков методом магнетермического восстановления оксидных соединений тантала наибольших значений удельной площади поверхности к настоящему времени удалось достичь при использовании в качестве прекурсора танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$  [1]. При этом удельная площадь

поверхности может значительно превышать 40 м<sup>2</sup>/г. Для удаления побочных продуктов восстановления реакционная масса обрабатывается кислотами, что вызывает растворение части металла и выделение водорода. Поскольку высокая площадь удельной поверхности полученных нанопорошков тантала обусловлена их пористой структурой, то выделенный водород может присутствовать в порах или внедряться в металл, изменяя его структуру. Данная работа является одним из этапов определения месторасположения водорода в порошках.

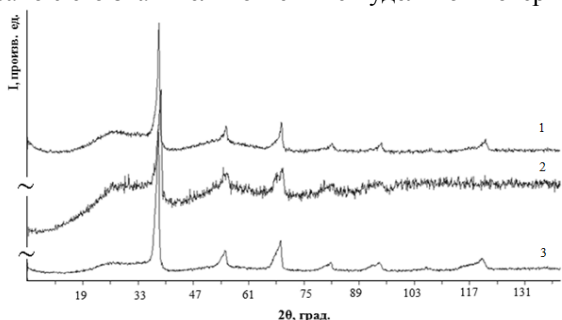
Было проведено рентгенографическое исследование танталовых порошков, полученных методом магнетермического восстановления танталата магния Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Отмывку реакционной массы от оксида магния осуществляли 15%-м раствором HNO<sub>3</sub>. Порошки дополнительно термообработывали в вакууме при температуре 200°C в течение 0.5 ч, что позволило удалить сорбированный водород и не привело к удалению водорода, растворенного в металле. В табл.1 представлены обозначения образцов, используемых в данной работе, и удельная площадь поверхности.

**Таблица 1.** Обозначение, условия получения и удельная площадь поверхности порошков Ta

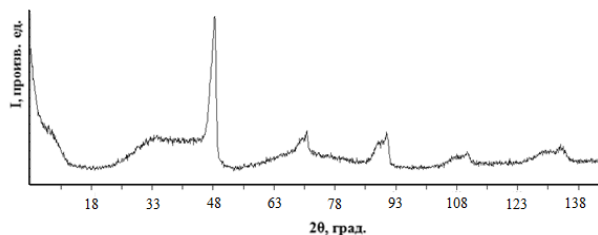
Порошок	Условия получения	S, м <sup>2</sup> /г
1	Исходный	96
2	Порошок 1 термообработанный	96
3	Порошок с удельной поверхностью 54 м <sup>2</sup> /г термообработанный	53

Для получения данных по рассеянию рентгеновских лучей образцами использовался метод рентгеновской порошковой дифрактометрии. Кривые рассеяния получали на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-4 и ДРОН-3М с использованием медного ( $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ) и железного ( $\lambda=1.93728 \text{ \AA}$ ) монохроматического излучения соответственно. Для монохроматизации использовался монокристалл пиролитического графита. Рентгенографирование для уточнения структурных характеристик порошков проводилось в интервале углов 2 $\theta$  от 5 до 140°. При этом в областях фона сканирование проводилось с шагом 0.1°, а в областях дифракционных максимумов – 0.02°. Время экспозиции в области пиков составляло не менее 15 с на точку. Для получения картин рассеяния под малыми углами использовалась рентгеновская малоугловая камера КРМ-1. Рентгенографирование осуществлялось в медном, фильтрованном никелем излучении. Коллимирующие щели имели ширину 50 мкм. В качестве детектора рассеянного излучения использовался сцинтилляционный счетчик, работающий с анализатором импульсов по энергиям.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы исследуемых образцов тантала 1, 2, 3, полученные с использованием CuK $\alpha$ -рентгеновского излучения. Характер распределения интенсивности рассеяния на рентгенограммах 3 образцов тантала позволяет утверждать, что они представляют собой аморфно-кристаллические объекты. Аморфная составляющая проявляется в виде двух существенных по интенсивности диффузных максимумов в области углов рассеяния от 10 до 70°. Наиболее заметной диффузной составляющей рассеяния обладает образец 2. Анализ характера распределения интенсивности диффузного рассеяния в 3 исследуемых порошках позволил установить, что оно связано с присутствием в образцах аморфного оксида тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Известно, что он представляет собой поверхностную пленку толщиной в несколько нм. При большой удельной поверхности исследуемых порошков вклад в дифракционную картину рассеяния этой пленкой становится весьма существенным. Анализ кривой рассеяния для образца 3 позволяет предположить, что относительная доля аморфной фазы в нем меньше, чем в порошках 1 и 2, что, вероятно, связано с его значительно меньшей удельной поверхностью.



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков тантала 1, 2 и 3 (излучение – CuK $\alpha$ )



**Рис. 2.** Рентгенограмма порошка 2, полученная на FeK $\alpha$ -излучении

Дифракционные максимумы кристаллической фазы образцов 1, 2 и 3 приблизительно совпадают по положению и относительной интенсивности. Вместе с тем наблюдается значительное различие в форме рефлексов у порошков 1 и 2. Образец 1, не прошедший термообработку, характеризуется значительной асимметрией максимумов с пологим спадом слева от точки наибольшей интенсивности. Подобный эффект для порошков тантала, полученных натриетермическим восстановлением и отмытых от продуктов реакции различными кислотами, уже обсуждался ранее [2, 3]. Он интерпретировался как возникновение искажений кристаллической решетки тантала в виде равноосного растяжения его элементарной ячейки. Это связано

с растворением некоторого количества металла при реакции с кислотами, выделением атомарного водорода и поглощением его свободной поверхностью металла. При этом образуется твердый раствор водорода в тантале. В отличие от порошка 1 на дифрактограмме образца 2 слева от наиболее сильных максимумов, относящихся к фазе тантала, появляются дополнительные размытые пики. Это хорошо иллюстрирует рис.2, где представлена рентгенограмма этого же образца, полученная с использованием  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения. Появление этих максимумов связано с выделением в порошке тантала новой фазы. Идентификация фазового состава образца 2 позволила сделать вывод, что вновь образованной фазой является гидрид тантала  $\text{Ta}_2\text{H}$ , имеющий ромбическую сингонию, группу симметрии  $C222$  и периоды решетки  $a = 4.738 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.398 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.763 \text{ \AA}$ . В связи с этим можно утверждать, что термообработка порошка 1 приводит к выделению фазы гидрида тантала. Причиной этого, по-видимому, является повышение диффузионной способности атомов водорода в решетке тантала в условиях отжига. Кроме перехода в гидрид водород продолжает растворяться в решетке тантала, о чем свидетельствует изменение ее периода, который для порошка 1 составляет  $3.311 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , а для 2 –  $3.321 \pm 0.001 \text{ \AA}$ . Это соответствует увеличению концентрации водорода в тантале от 3.6 до 9.2 ат. %. Характер распределения интенсивности рассеяния порошком 3 и положение максимумов кристаллических фаз сходен с образцом 1. Это говорит о том, что порошок 3, так же как и 1, содержит твердый раствор водорода в тантале, а выделение гидрида в нем не происходит. Следовательно, почти в 2 раза меньшая удельная поверхность является фактором, препятствующим образованию  $\text{Ta}_2\text{H}$  при вакуумном отжиге с той же температурой, что и для порошка 2. Однако следует отметить, что вклад в рассеяние твердым раствором в порошке 3 выше, чем в 1, что говорит о его большей концентрации.

На рисунке 2 видно, что дифрактограмма имеет особенность в виде достаточно резкого роста интенсивности в области малых углов рассеяния. Наличие малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей свидетельствует о присутствии в порошке 2 неоднородностей электронной плотности, которыми в данном случае могут быть как сами наночастицы порошка, некоторым образом распределенные в облучаемом объеме, так и поры внутри порошинок. Исследования показали, что МУР присутствует и на кривых образцов 1 и 3.

На рисунке 3 приведены кривые зависимости интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от угла  $I(E)$  для трех исследуемых порошков Та.

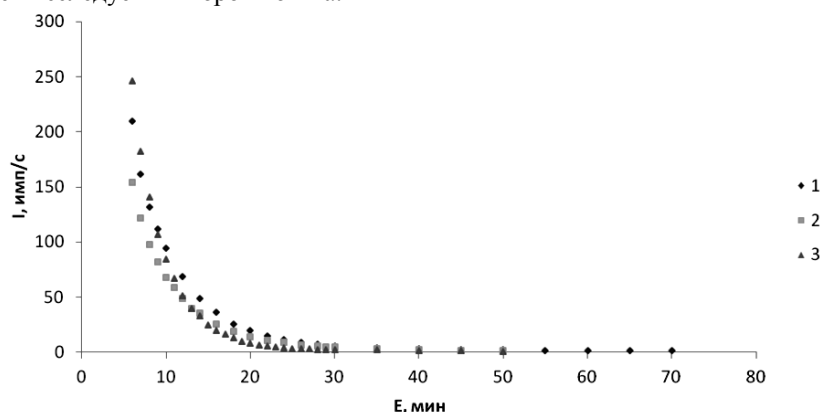


Рис.3. Распределение интенсивности МУР от угла рассеяния для порошков тантала 1, 2 и 3

Из полученных экспериментальных картин рассеяния по методу Гинье [4] были рассчитаны максимальные и минимальные радиусы инерции неоднородностей (табл.2).

Таблица 2. Радиусы Гинье порошков 1, 2 и 3

Порошок	$R_{max}, \text{ \AA}$	$R_{min}, \text{ \AA}$
1	$170 \pm 10$	$36 \pm 3$
2	$197 \pm 12$	$53 \pm 4$
3	$311 \pm 33$	$40 \pm 3$

Приведенные данные, по-видимому, характеризуют верхний и нижний пределы распределения частиц порошков по размерам. Видно, что после отжига порошка 1 (порошок 2) эти размеры несколько возрастают, что, возможно, связано с частичным спеканием отдельных порошинок при тепловой обработке. Порошок 3, обладающий почти в 2 раза меньшей удельной поверхностью, чем образцы 1 и 2, характеризуется более широким распределением размеров частиц со значительным ростом  $R_{max}$ .

На основании приведенных результатов сделаны следующие выводы:

- магнетермические танталовые порошки с большой удельной поверхностью являются аморфно-кристаллическими объектами, причем аморфная составляющая относится к поверхностному оксиду тантала;
- исходный порошок после отмытки в азотной кислоте содержит водород, образующий пересыщенный раствор в тантале;

• термообработка порошка с удельной поверхностью  $96 \text{ м}^2/\text{г}$  при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч достаточна для образования из пересыщенного твердого раствора фазы гидрида тантала, тогда как в образце с меньшей площадью поверхности этого не происходит;

• все исследованные порошки характеризуются широким распределением размеров частиц, термообработка приводит к сдвигу размеров в большую сторону. Порошок с меньшей удельной поверхностью имеет наиболее крупные частицы.

#### Литература

1. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.
2. Рентгеноструктурные исследования натриетермических порошков тантала / В.М. Орлов, Д.Н. Малышевский, Р.Н. Осауленко, В.Н. Колосов, Т.Ю. Прохорова, М.Н. Мирошниченко // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 1. С. 52-57.
3. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Малышевский Д.Н. Рентгеноструктурные исследования натриетермических порошков тантала // Научно-технические проблемы в области химии и химических технологий: тез. докл. науч. конф. Апатиты, 2013. С. 59-62.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

#### Сведения об авторах

**Ефимова Кира Алексеевна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, kira.efimova.0902@gmail.com

**Осауленко Роман Николаевич,**

к.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, oroman@psu.karelia.ru

**Лобов Денис Владимирович,**

к.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, ldenis@psu.karelia.ru

**Крупянский Дмитрий Сергеевич,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, krupjanski@rambler.ru

**Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

**Efimova Kira Alekseevna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, kira.efimova.0902@gmail.com

**Osaulenko Roman Nikolaevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, oroman@psu.karelia.ru

**Lobov Denis Vladimirovich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, ldenis@psu.karelia.ru

**Krupianskiy Dmitriy Sergeevich,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, krupjanski@rambler.ru

**Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.34.882.4 535.361

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

**В.В. Ефремов, М.Н. Палатников, В.А. Сандлер, В.Т. Калинин**

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

#### Аннотация

Приведены результаты исследований диэлектрических свойств и проводимости сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со структурой перовскита, синтезированных как при нормальном (обычная керамическая технология), так и высоком давлении, в диапазоне температур 290-750 К и частот 25-10<sup>6</sup> Гц. При этом синтез образцов, полученных при нормальном давлении, с различной концентрацией. Та проводился из индивидуальных



пентаоксидов  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  и смешанных пентаоксидов  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$ . В керамике из соосажденных пентаоксидов  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$  наблюдается заметное снижение температуры Кюри, а также более высокие значения высокочастотной диэлектрической проницаемости и ионной проводимости. В образце, синтезированном при высоком давлении, существенно возрастает величина диэлектрической проницаемости и ионной проводимости, в сравнении с образцом, синтезированным при нормальном давлении.

**Ключевые слова:**

*сегнетоэлектрик, твердые растворы, соосажденные пентаоксиды, твердофазное взаимодействие, высокое давление.*

## **EFFECT OF INITIAL PREHISTORY OF COMPONENTS AND VARIOUS METHODS FOR THE SYNTHESIS ON THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS OF $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ WITH PEROVSKITE STRUCTURE**

**V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, V.T. Kalinnikov**

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

**Abstract**

The results of studies of the dielectric properties and conductivity of ferroelectric solid solution with a perovskite structure, synthesized as in the normal (conventional ceramic technology), and high pressure in a temperature range of 290-750 K and a frequency of 25-106 Hz, are given. Synthesis samples, prepared under normal pressure, with different concentrations of Ta was carried out on the individual pentaoxide  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  and mixed pentoxide  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$ . The ceramics of coprecipitated pentoxide  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$  demonstrate a noticeable decrease in the Curie temperature and higher values of high dielectric constant and ionic conductivity. The sample synthesized at high pressure, significantly increases the dielectric constant and ionic conductivity as compared with the sample synthesized at atmospheric pressure.

**Keywords:**

*ferroelectric, solid solutions, coprecipitated pentoxides, solid-phase interaction, high pressure.*

Известно, что сегнетоэлектрические твердые растворы (СЭ ТР) со структурой перовскита на основе ниобата натрия представляют интерес с прикладной точки зрения, так как обладают относительно низкой плотностью и диэлектрической проницаемостью, высокими пьезоэлектрическими характеристиками и значениями скорости звука [1, 2]. Кроме того, материалы этой группы не содержат свинец, поэтому их промышленное производство удовлетворяет современным экологическим требованиям.

В ряде работ, в частности [3-5], описаны синтез и сравнительные исследования физических свойств СЭ ТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ , полученных при высоком (ВД) и нормальном давлении (НД). Показано, что термобарическая обработка оказывает существенное влияние на взаимную растворимость компонентов и условия структурного упорядочения в особых концентрационных точках, ограниченных ТР. Показано, что при синтезе в условиях ВД область существования керамических ТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  со структурой перовскита существенно расширяется. Помимо способа получения керамических образцов, значительное влияние на свойства ТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  может оказывать технология синтеза исходной шихты [3-5].

В настоящей работе приводятся результаты сравнительных исследований влияния как технологии синтеза исходной шихты, так и способа синтеза на диэлектрические свойства и проводимость СЭ ТР с общей формулой  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  со структурой перовскита.

**Методика эксперимента**

Синтез СЭ ТР с общей формулой  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  со структурой перовскита осуществлялся методом твердофазного взаимодействия как при нормальном (обычная керамическая технология), так и высоком давлении. При этом синтез образцов, полученных при нормальном давлении, с различной концентрацией Та проводился из индивидуальных пентаоксидов  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  и смешанных пентаоксидов  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$  с содержанием катионных примесей на уровне  $\leq 5 \cdot 10^{-4}$  мас. % и карбонатов  $Li_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  квалификации «ОсЧ». Методы получения соосажденных из фторидных растворов гомогенных мелкодисперсных порошков смешанных пентаоксидов  $Ta_2yNb_{2(1-y)}O_5$  и методика получения керамических образцов детально описана в [6].

Гомогенность распределения катионов по объему керамических образцов обуславливалась тщательной гомогенизацией исходной реакционной смеси путем ее долговременного смешения в шаровой мельнице КМ-1, двухстадийным методом синтеза шихты СЭ ТР с промежуточным помолом и перемешиванием спеков, а также длительным высокотемпературным (1220-1270°C) спеканием керамики.

Синтез при высоком давлении осуществлялся на прессовой установке ДО 138А. Синтез образцов производился под давлением  $P = 6$  ГПа и температуре  $T = 1100$  и  $1500^\circ C$  [4-6].

Плотность образцов нормального давления составляла не менее 95%, а образцов высокого давления – 97% от теоретической. Фазовый анализ образцов проводился с помощью дифрактометра ДРОН-2 ( $CuK_\alpha$ -излучение)

с графитовым монохроматором. Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного импеданса керамических образцов СЭ ТР (геометрия плоского конденсатора, электроды Pt) в диапазоне частот  $25\text{-}10^6$  Гц в режиме ступенчатого нагрева. Используемая методика позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения решеточной диэлектрической проницаемости и статической удельной проводимости [7].

## Результаты и обсуждение

Были синтезированы следующие образцы:

- $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  по обычной керамической технологии при НД,
- $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$  по обычной керамической технологии с использованием смешанных пентаоксидов из фторидных растворов,
- $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  по обычной керамической технологии при НД,
- $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  методом термобарического синтеза при ВД.

По данным рентгенофазового анализа, полученная керамика являлась однофазной и представляла собой СЭ ТР со структурой перовскита. В образцах указанного состава исследована низкочастотная дисперсия комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  и адмиттанса  $Y^*(\omega)$  в интервале температур, включающем область сегнетоэлектрического фазового перехода.

На основе полученных данных рассчитаны температурные зависимости обратной высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty^{-1}$  для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ , приведенные на рис. 1. Исследованные образцы испытывают СЭ фазовый переход (ФП) предположительно I рода, что согласуется с данными работы [6]. Для обоих составов зависимости  $\varepsilon_\infty^{-1}(T)$  подчиняются закону Кюри – Вейсса как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазе, причем в последней зависимость  $\varepsilon_\infty^{-1}(T)$  испытывает излом.

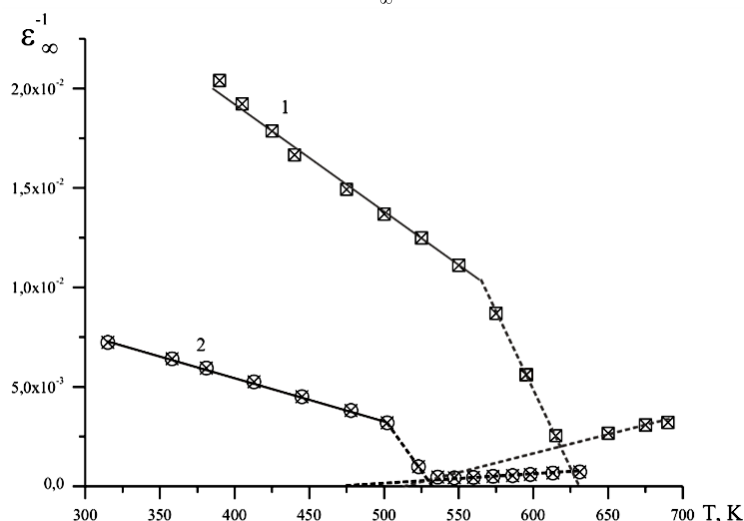


Рис. 1. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty^{-1}(T)$  ТР:  
1 –  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$

Использование соосажденных пентаоксидов  $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$  при синтезе СЭ ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$  приводит к заметному снижению температуры Кюри (приблизительно на 75 К) (рис. 1) по сравнению с СЭ ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ , полученным на основе механической смеси пентаоксидов  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Кроме того, происходит примерно трехкратное увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty$  даже при относительно низких температурах.

Несмотря на весьма близкий состав и значения структурных параметров [6], а также качественно подобную картину дисперсии импеданса, значения статической объемной проводимости  $\sigma_s$  исследованных ТР существенно отличаются. Как видно из рис. 2, ионная проводимость образцов, синтезированных с применением соосажденных пентаоксидов  $\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_5$ , более чем на порядок превышает этот параметр в ТР, полученных на основе механической смеси пентаоксидов  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

На рисунке 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированных при НД и ВД. Исследованные образцы в области температур  $\sim 700$  К претерпевают СЭ ФП, что подтверждается данными работ [5, 6]. Различие способов синтеза оказывают существенное влияние на диэлектрические свойства СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ . Образец, синтезированный в условиях высокого давления (рис. 3б), имеет существенно более высокую диэлектрическую проницаемость во всем исследованном температурном диапазоне, причем зависимость  $\varepsilon'(T)$  является более сильной. По-видимому, этот эффект связан со сравнительно высокой ионной проводимостью, приводящей к заметному релаксационному вкладу в значения  $\varepsilon'$ .

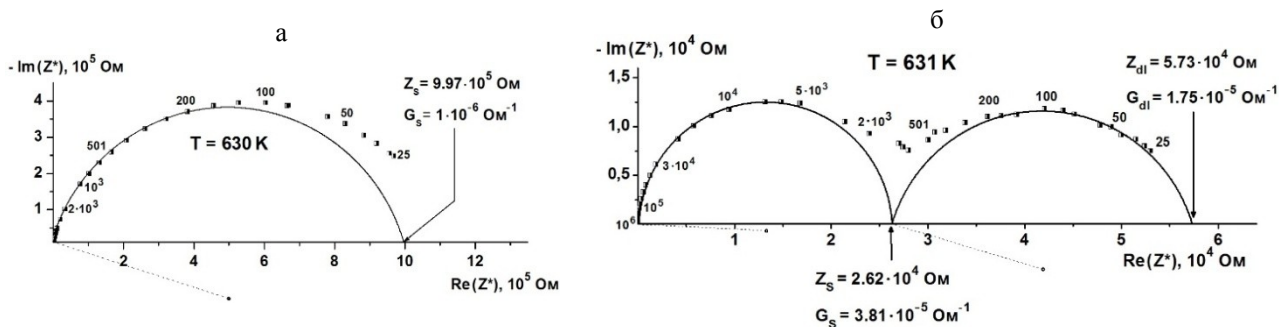


Рис.2. Характерный вид диаграмм импеданса ТР:  
 а –  $Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ ; б –  $Li_{0.07}Na_{0.93}Ta_{0.111}Nb_{0.889}O_3$ , где указаны частота (Гц) и статические значения импеданса и проводимости

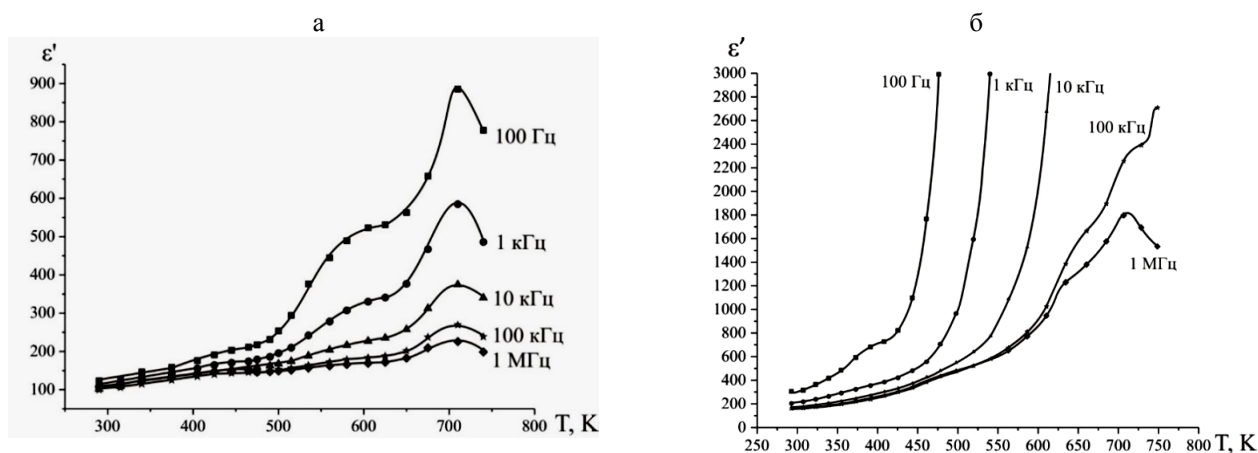


Рис.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамического СЭ ТР  $Li_{0.125}Na_{0.875}NbO_3$ , синтезированного:  
 а – при нормальном давлении; б – при высоком давлении

Из анализа диаграмм комплексного импеданса при различных температурах были получены температурные зависимости статической удельной проводимости  $\sigma_{SV}(T)$  образцов СЭ ТР  $Li_{0.125}Na_{0.875}NbO_3$ . Эти результаты представлены на рис.4. Вид температурных зависимостей статической удельной проводимости  $\sigma_{SV}(T)$  удовлетворяет закону Аррениуса:

$$\sigma_{SV}T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $A_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $H_a$  – энтальпия активации проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана.

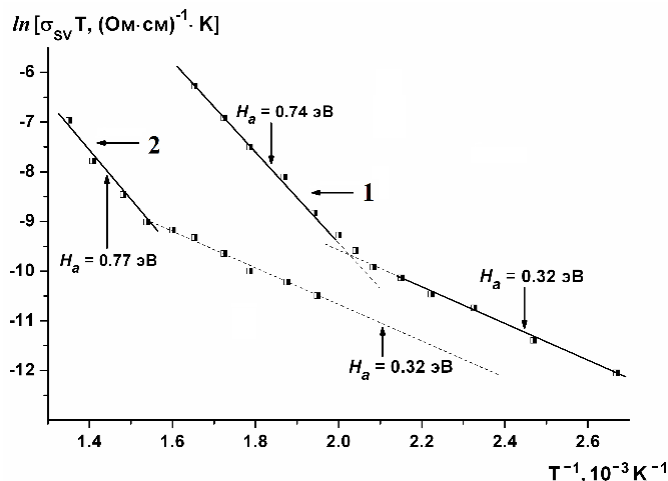


Рис.4. Температурные зависимости удельной статической проводимости керамического СЭ ТР  $Li_{0.125}Na_{0.875}NbO_3$ , синтезированного:  
 1 – при высоком давлении; 2 – при нормальном давлении

Обращает на себя внимание то, что статическая удельная проводимость керамического СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при высоком давлении, во всем исследованном температурном интервале существенно выше проводимости СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при нормальном давлении (рис.4). Как отмечалось ранее [4-6], ионная проводимость в СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  со структурой перовскита осуществляется ионами  $\text{Li}^+$ , так как геометрические условия для ионного транспорта наиболее благоприятны для А-катионов малого радиуса. В этом случае большая проводимость керамики высокого давления, по-видимому, связана с тем, что термобарическая обработка обеспечивает определенную степень упорядочения в А-подрешетке и структура керамики высокого давления характеризуется гораздо более высокой степенью микрооднородности и упорядоченности. Следует также полагать, что наблюдаемое (рис.4) изменение  $H_a$  отвечает изменению преобладающего механизма ионной проводимости: значения  $H_a = 0.32$  эВ более характерны для проводимости по границам зерен, тогда как значения  $\sim 0.75$  эВ – для объемной ионной проводимости.

## Выводы

Различное поведение температурных зависимостей высокочастотной диэлектрической проницаемости и проводимости ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$  связано с методами получения используемых для синтеза исходных пентаоксидов ниобия и тантала. Использование соосаженных пентаоксидов приводит к заметному понижению температуры Кюри ( $\sim 75\text{K}$ ) для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$  по сравнению с таковой для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ , что нельзя объяснить лишь незначительным изменением состава. Термобарический синтез СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$  при ВД позволяет достигать более высокой степени упорядочения структуры и поликристаллической микрооднородности, что приводит к существенному изменению свойств по сравнению с СЭ ТР  $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ , полученным по обычной керамической технологии при НД. При этом существенно возрастает величина диэлектрической проницаемости и ионной проводимости.

## Литература

1. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1965. 255 с.
2. Hot pressing of sodium lithium niobate ceramic with perovskite-type structures / В. Hardiman, R.M. Henson, C.P. Peeves, R.R. Zeyfand // *Ferroelectrics*. 1976. Vol. 12. P. 157-159.
3. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y > 0.7$ ), синтезированных при высоком и нормальном давлении / Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш, Н.П. Вышатко, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, М.Н. Палатников // *ФТТ*. 2005. Т. 47, вып. 4. С. 679-685.
4. Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов, О.Г. Громов, Ю.В. Радюш // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44, № 11. С. 1375-1379.
5. Структурные фазовые переходы в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , синтезированных при высоких давлениях / Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, Н.П. Вышатко, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, М.Н. Палатников // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 9. С. 1110-1114.
6. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. С. 304.
7. Tsai Y.-T., Whitmore D.H. Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7. P. 129-139.

## Сведения об авторах

### Ефремов Вадим Викторович,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, efremov@chemy.kolasc.net.ru

### Палатников Михаил Николаевич,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### Сандлер Владимир Абрамович,

к.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, abv1@chemy.kolasc.net.ru

### Efremov Vadim Viktorovich,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov@chemy.kolasc.net.ru

### Palatnikov Mikhail Nikolaevich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### Sandler Vladimir Abramovich,

PhD (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Russia, abv1@chemy.kolasc.net.ru

## ВЛИЯНИЕ KI НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ РАСПЛАВА $KF-KCl-K_2SiF_6$

С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.Б. Малков, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Были получены хроноамперометрические и вольтамперометрические зависимости для электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (0.2 мол. % Si) с добавкой 0-4 мол. % KI. Установлено, что электровосстановление кремния протекает в одну стадию. Добавка KI в расплав приводит к уменьшению числа кластеров Si на электроде и увеличению их размера.

### Ключевые слова:

электроосаждение, расплавленные соли, кремний, зарождение, рост новой фазы.

## EFFECT OF KI ON THE SILICON NUCLEATION ON THE GLASSY CARBON BY THE ELECTRODEPOSITION FROM $KF-KCl-K_2SiF_6$ MOLTEN

S.I. Zhuk, A.V. Isakov, O.V. Grishenkova, V.B. Malkov, V.A. Isaev, Yu.P. Zaikov

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

Chronoamperometric and voltammetric dependences for the silicon electrodeposition has been obtained on the glassy carbon from  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (0.2 mol. % Si) molten with the 0-4 mol. % KI addition. It has been found that the silicon electroreduction occurs in a single step. The KI addition to the melt results in the decrease of Si clusters on the electrode and in the increase in their size.

### Keywords:

electrodeposition, molten salts, silicon, nucleation, growth of a new phase.

Целью данной работы являлось исследование зарождения и начальных стадий роста кремния на стеклоуглероде (СУ) при электроосаждении из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (0.2 мол. % Si) с добавкой 0-4 мол. % KI с помощью методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии.

Эксперименты проводили при температуре 750°C в трехэлектродной закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере очищенного аргона. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний, в качестве рабочего электрода – стеклоуглеродную пластинку. Вольтамперограммы и хроноамперограммы снимались с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N и программного обеспечения Nova 1.11. Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.10 до 1.0 В/с, интервал потенциалов хроноамперометрии – от -0.04 до -0.12 В. Сопротивление электролита учитывалось и аппаратно компенсировалось.

Было установлено, что на вольтамперограммах, полученных на СУ-электроде в расплаве  $KF-KCl-K_2SiF_6$ , наблюдается один катодный и один анодный пик, что соответствует электрохимическому восстановлению и окислению кремния (рис.1а). Очевидно, процесс электровосстановления кремния проходит в одну стадию с передачей 4 электронов одновременно. Наличие характерной «нуклеационной петли» (рис.1б) свидетельствует о наличии стадий зарождения и роста новой фазы (Si).

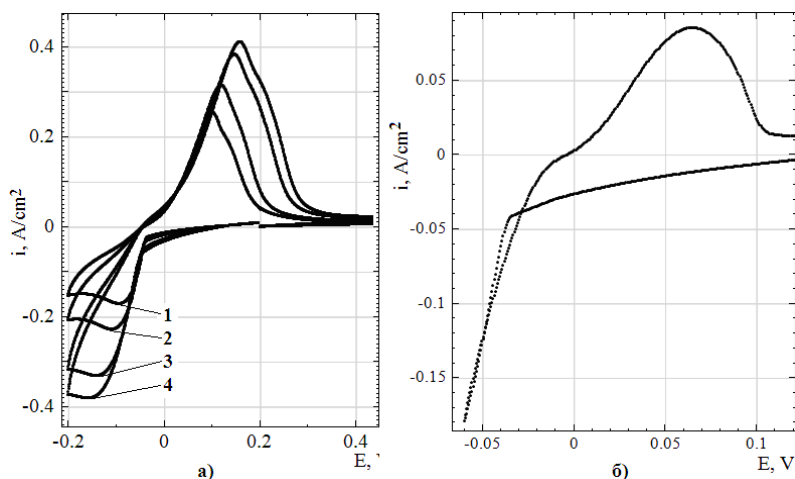


Рис.1. Вольтамперометрические зависимости, полученные на СУ-электроде при электроосаждении из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при температуре 750°C и разных скоростях развертки потенциала (а): 1 – 0.1 В/с; 2 – 0.2 В/с; 3 – 0.5 В/с; 4 – 0.7 В/с; б – «нуклеационная петля» (0.1 В/с, потенциал реверса -0.06 В)

Ниже приведены вольтамперометрические (рис.2) и хроноамперометрические (рис.3) зависимости для электроосаждения кремния на СУ из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (0.2 мол. % Si) с различными добавками KI (0-4 мол. %). Видно, что при увеличении концентрации KI в расплаве высота катодного пика снижается (рис.2). Так же как и при электроосаждении из расплава без добавок KI, на ЦВА наблюдается «нуклеационная петля» (рис.2б). Типичные хроноамперограммы (рис.3) показывают, что увеличение концентрации KI в расплаве приводит к уменьшению высоты пика, соответствующего перекрытию диффузионных зон растущих кластеров кремния; время достижения пика меняется незначительно. Теоретическая обработка хроноамперограмм по модели Шарифкера – Хиллза показала, что во всех исследованных условиях начальные стадии фазообразования кремния на СУ протекают по механизму мгновенного зарождения и диффузионно-контролируемого роста.

Было проведено электроосаждение кремниевых кластеров на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме при  $-0.07$  В и длительности импульса, соответствующей времени пика на хроноамперограммах. SEM-фотографии полученных осадков приведены на рис. 4 и 5. Видно, что с ростом концентрации KI размеры образующихся кластеров кремния увеличиваются (с 1 до 3 мкм), а их количество уменьшается.

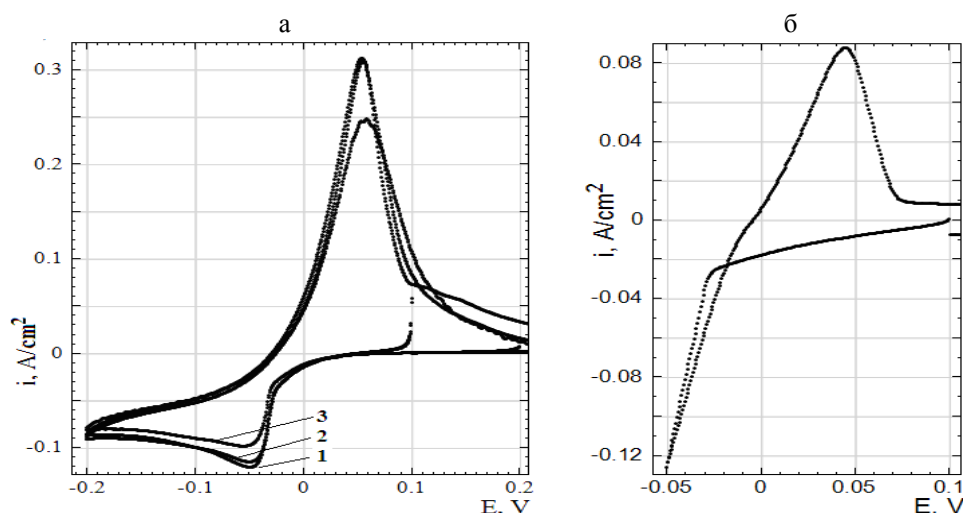


Рис.2. Вольтамперометрические зависимости, полученные на СУ из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6-KI$ : а: 1 – 0 мол. % KI; 2 – 2 мол. % KI; 3 – 4 мол. % KI; б – «нуклеационная петля» (4 мол. % KI, 0.1 В/с, потенциал реверса  $-0.06$  В)

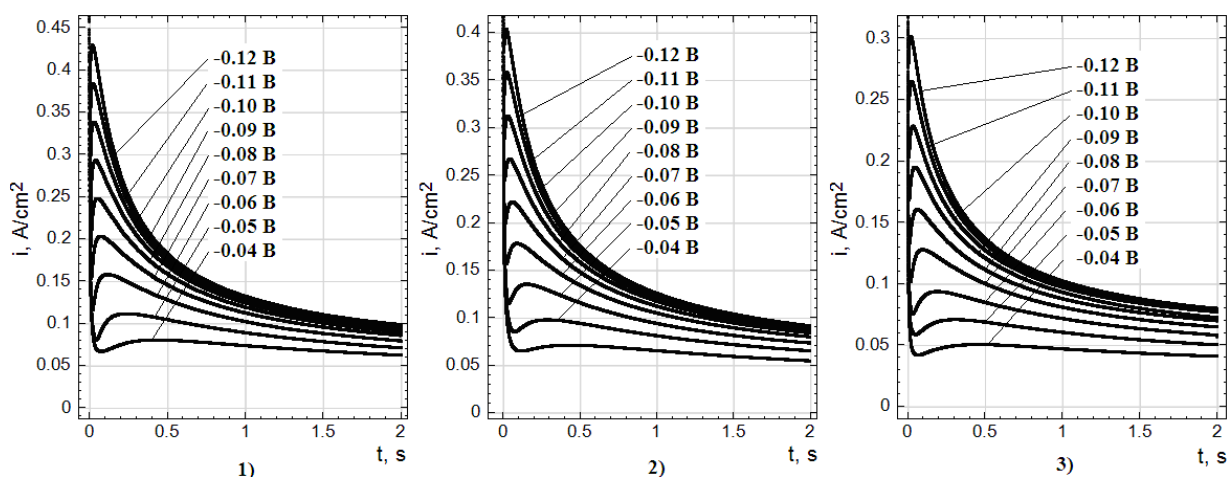


Рис.3. Типичные хроноамперограммы, полученные на СУ из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  при температуре  $750$  °С: 1 – 0 мол. %; 2 – 2 мол. %; 3 – 4 мол. %

Таким образом, установлено, что электровосстановление кремния на СУ из расплава  $KF-KCl-K_2SiF_6$  (0.2 мол. %) с добавками 0-4 мол. % KI протекает в одну стадию с передачей 4 электронов одновременно. Циклическая вольтамперометрия показала, что процесс электрокристаллизации кремния происходит по механизму зарождения и роста. Анализ соответствующих потенциостатических кривых позволил установить, что начальные стадии электроосаждения кремния могут быть объяснены на основе модели трехмерного мгновенного зарождения с диффузионно-контролируемым ростом. SEM-наблюдения подтвердили результаты электрохимических измерений.

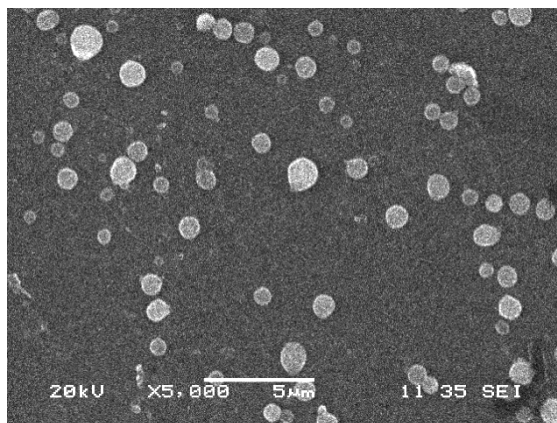


Рис.4. SEM-фотографии кластеров кремния, полученных на СУ при  $-0.07$  В относительно Si-электрода сравнения из расплава, не содержащего KI

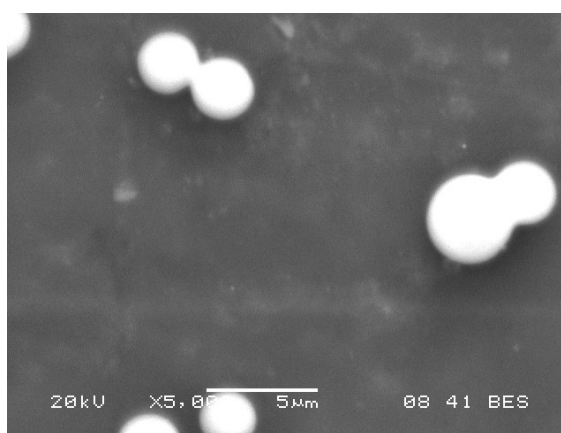


Рис.5. SEM-фотографии кремниевых кластеров, полученных на стеклогуглероде при  $-0.07$  В относительно Si-электрода сравнения из расплава, содержащего 4 мол. % KI

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-12235 офи\_м.

#### Сведения об авторах

**Жук Сергей Иванович,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, zhuksi83@mail.ru

**Исаков Андрей Владимирович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, fazenda86@rambler.ru

**Гришenkova Ольга Владимировна,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, o.grishenkova@ihte.uran.ru

**Малков Вячеслав Борисович,**

к.ф.-м.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, vstrekk@ihte.uran.ru

**Исаев Владимир Александрович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, v.isaev@ihte.uran.ru

**Зайков Юрий Павлович,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, dir@ihte.uran.ru

**Zhuk Sergei Ivanovich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, zhuksi83@mail.ru

**Isakov Andrey Vladimirovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, fazenda86@rambler.ru

**Grishenkova Olga Vladimirovna,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, o.grishenkova@ihte.uran.ru

**Malkov Vyacheslav Borisovich,**

PhD (Physics and Mathematics), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, vstrekk@ihte.uran.ru

**Isaev Vladimir Aleksandrovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, v.isaev@ihte.uran.ru

**Zaikov Yuri Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, dir@ihte.uran.ru

УДК 54.057:549.642.41:543.572.3:543.442.2:543.422.3-74:543.456

## **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕРПЕНТИНОВ, НА СИНТЕЗ БЕТА-ВОЛЛАСТОНИТА**

**Н.О. Зулумян<sup>1</sup>, А.И. Холькин<sup>2</sup>, А.Р. Исаакян<sup>1</sup>, Л.В. Акатьева<sup>2</sup>, А.А. Бегларян<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

### **Аннотация**

Исследования показали, что при применении аморфного кремнезема SiO<sub>2</sub>, сформированного из силикатных слоев серпентина (Mg(Fe))<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>, наличие первичных метасиликатных (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> цепочек в его структуре позволяет избежать многочасовую автоклавной обработки и получить смешиванием нагретой до температуры кипения водной суспензии из гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> в условиях атмосферного давления такие аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при обжиге начиная с 800-810°C превращаются в β-волластонит (β-CaSiO<sub>3</sub>) с игольчатым габитусом кристаллов. При этом выход синтезируемого β-CaSiO<sub>3</sub> зависит от числа первичных (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-цепочек, перешедших в SiO<sub>2</sub> из серпентина. Количество (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> в SiO<sub>2</sub> обусловлено природой формирования серпентина: SiO<sub>2</sub>, синтезированный из перидотитового серпентина, сформированного большей частью из пироксенов (Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, содержит большее количество (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-цепочек, чем из дунитового, преимущественно возникшего из оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

### **Ключевые слова:**

серпентин, кремнезем, метасиликатные (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-цепочки, безавтоклавный синтез, обжиг, β-волластонит, ларнит.

## **THE INFLUENCE OF STRUCTURAL PARTICULARITIES OF SILICAS PRODUCED FROM SERPENTINES ON THE BETA-WOLLASTONITE SYNTHESIS**

**N.H. Zulumyan<sup>1</sup>, A.I. Kholkin<sup>2</sup>, A.R. Isahakyan<sup>1</sup>, L.V Akatyeva<sup>2</sup>, H.A. Beglaryan<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

<sup>2</sup>N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

### **Abstract**

The studies have shown that owing to the presence of primary metasilicate (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chains in the structure of amorphous silica SiO<sub>2</sub> formed from silicate layers of serpentine (Mg(Fe))<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>, the use of this silica allows to avoid autoclave treatment lasting for hours and to produce such amorphous calcium hydro- and hydroxosilicates via stirring of boiling aqueous suspension from calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in air at ambient pressure that begin transforming into β-wollastonite (β-CaSiO<sub>3</sub>) with acicular crystals at the temperatures of 800-810°C on heating. The yield of β-CaSiO<sub>3</sub> synthesizable depends on the number of primary (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chains inherited by the SiO<sub>2</sub> from serpentine. The amount of (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> in the SiO<sub>2</sub> is conditioned by the nature of serpentines formation: the SiO<sub>2</sub> produced from peridotite serpentine that was largely formed from pyroxenes (Mg,Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, contains more (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chains than the one produced from dunite serpentine that mainly arose from olivine (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

### **Keywords:**

serpentine, silica, metasilicate (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> chains, without autoclave treatment, calcination, β-wollastonite, larnite.

Благодаря ряду свойств, а именно: низкому коэффициенту термического расширения, усадке, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, высокой белизне, синтетический β-волластонит (β-CaSiO<sub>3</sub>) находит широкое применение в различных областях промышленности. Он используется в керамической промышленности, литейном производстве, производстве пластмасс, красок и отделочных материалов, изоляционных керамических материалов, бумаги, а также в медицинском протезировании (искусственные суставы, пломбы) [1-3].



Одним из наиболее распространенных методов получения  $\beta$ -волластонита является двухступенчатый способ, основанный на гидротермальной обработке системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  и обжиге полученных соединений, для которого требуются автоклавные условия, многочасовая обработка и, соответственно, большой расход энергии [4-6]. Необходимо отметить, что для получения  $\beta$ -волластонита обычно в качестве исходного сырья используются традиционные формы  $\text{SiO}_2$ : кварц, диатомиты, разные производственные кремнеземистые отходы и т.д. Большие энергетические расходы необходимы для формирования из диоксидов кремния промежуточных гидро- и гидроксосиликатов кальция с цепочечным строением, например тоберморита ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) или ксонотлита ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ).

Однако с помощью нового подхода к кислотной обработке термообработанных серпентинов  $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  удалось получить аморфный кремнезем, который по своим структурным особенностям существенно отличается от известных традиционных форм  $\text{SiO}_2$ : его структура содержит первичные метасиликатные  $(\text{SiO}_3)_n$ -цепочки, унаследованные от серпентина [7, 8]. В связи с этим несколько слов о серпентинах и о способе получения выше приведенного аморфного кремнезема.

Серпентины относятся к филосиликатам. Структуру этих силикатов можно представить как двумерное соединение двух типов геометрической формы: тетраэдра и октаэдра. В центре тетраэдров кремнекислородного или же силикатного слоя находятся атомы кремния, а октаэдрическая прослойка содержит ионы магния. Силикатный слой серпентинов формировался в гидротермальных условиях при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  в «серпентинизирующем» растворе путем поликонденсации различных гидратированных кремниевых кислот, заранее образованных из силикатных анионов, в основном орто-  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  и мета-  $[(\text{SiO}_3)^2]_n$  силикатных анионов, перешедших в этот раствор при растворении оливинов  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  и пироксенов  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$  соответственно [9].

Детальное изучение термического разложения серпентинов показало, что во время термообработки процесс дегидроксиляции минерала сопровождается расчленением силикатного слоя на различные анионы, в результате чего серпентин переходит в аморфное нестабильное состояние [10]. Новый подход к кислотной обработке дегидратированной массы серпентина позволяет легко отделить от силикатного слоя орто-  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , ди-  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  и другие силикатные анионы и перевести их в раствор в виде кремниевых кислот наряду с соединениями железа(III) и магния [11]. Оставшиеся фрагменты силикатного слоя серпентина, большей частью состоящие из метасиликатных цепочек, легко отделяются от раствора и непрореагировавшей части путем декантации и фильтрации и формируют новую нетрадиционную форму аморфного кремнезема [11]. Иначе говоря, осадок, остающийся на фильтре после фильтрации, является аморфным кремнеземом, в формировании которого принимали участие метасиликатные  $(\text{SiO}_3)_n$ -цепочки, вовлеченные в силикатный слой из пироксенов при формировании серпентина.

Предварительные исследования показали, что при применении аморфного кремнезема  $\text{SiO}_2$ , сформированного из фрагментов силикатных слоев серпентина, наличие первичных  $(\text{SiO}_3)_n$ -цепочек в его структуре позволяет избежать многочасовой автоклавной обработки и получить смешиванием нагретой до температуры кипения водной суспензии из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  в условиях атмосферного давления такие аморфные гидро- и гидроксосиликаты кальция, которые при термообработке начиная с  $800\text{-}810^\circ\text{C}$  превращаются в  $\beta$ -волластонит с игольчатым габитусом кристаллов. При этом было выяснено, что выход синтезируемого продукта непосредственно зависит от числа метасиликатных цепочек, перешедших в структуру данного кремнезема.

В свою очередь было установлено, что в зависимости от природных условий формирования того или иного серпентина его силикатные слои могут содержать разное количество ортосиликатных и метасиликатных единиц [10]. Например, дунитовый серпентин, возникший большей частью из оливина, содержит в своей структуре в основном ортосиликатные единицы, а перидотитовый серпентин, при формировании которого принимало участие большое количество метасиликатных анионов, по сравнению с дунитовым содержит в своей структуре большее количество метасиликатных цепочек. В связи с этим возникает предположение, что аморфный кремнезем, полученный из перидотитового серпентина, должен обеспечивать наибольшие выходы  $\beta\text{-CaSiO}_3$ .

Поэтому целью данной работы является проведение исследования синтеза  $\beta$ -волластонита посредством упрощенного безавтоклавного метода с использованием двух образцов кремнеземов, сформированных из фрагментов силикатных слоев дунитового и перидотитового серпентинов соответственно, при помощи рентгенофазового (РФА) метода анализа.

По разработанной методике из дунитового и перидотитового серпентинов синтезировалось два образца кремнеземсодержащего аморфного осадка с чистотой 98% (I) и (II) соответственно [11].

Пять образцов суспензий приготавливалось из образца аморфного кремнезема (I) и  $\text{CaO}$ , взятых в мольном соотношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ , дистиллированной воды при соотношении твердой и жидкой фаз  $\text{T}:\text{Ж}=1:15$ , которые после нагревались до температуры  $95^\circ\text{C}$  и обрабатывались приводной мешалкой в обычных условиях при атмосферном давлении в течение 0,25, 0,5, 1, 1,5 и 2 ч. Полученный осадок после фильтрации высушивался и подвергался обжигу в течение 15-20 мин при температуре  $820^\circ\text{C}$ . Полученные образцы исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS-ICDD 2004 г.

После чего заново подготавливалось 6 образцов новых суспензий из образца аморфного кремнезема(II) и  $\text{CaO}$ , взятых в том же соотношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  и  $\text{T}:\text{Ж}=15$ , которые уже обрабатывались в течение 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 ч. Синтезированные образцы пульпы заново отделялись от раствора и после обжига подвергались исследованиям по методике, указанной выше.

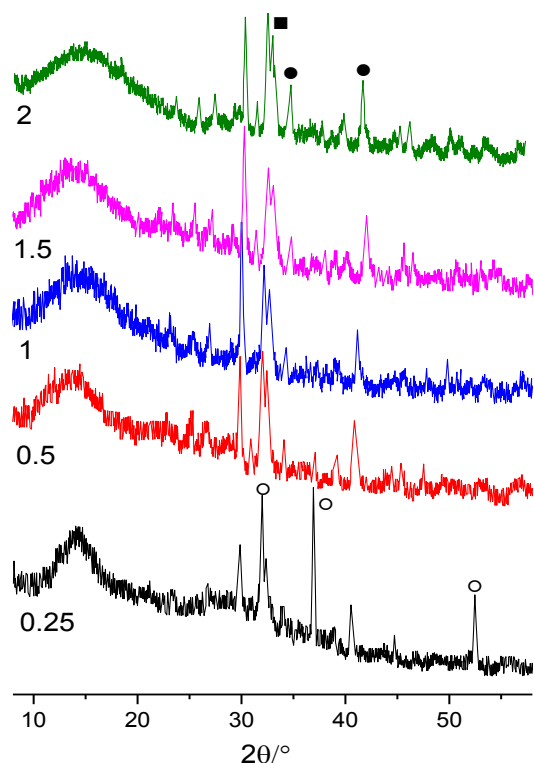


Рис.1. Дифрактограммы образцов, синтезированных обжигом соединений, полученных перемешиванием в течение 0.25, 0.5, 1, 1.5 и 2 ч кипящей суспензии из  $H_2O$ ,  $CaO$  и  $SiO_2$ , сформированного из фрагментов силикатных слоев дунитового серпентина. ● –  $\beta$ - $CaSiO_3$ ; ■ –  $Ca_2SiO_4$ ; ○ –  $CaO$

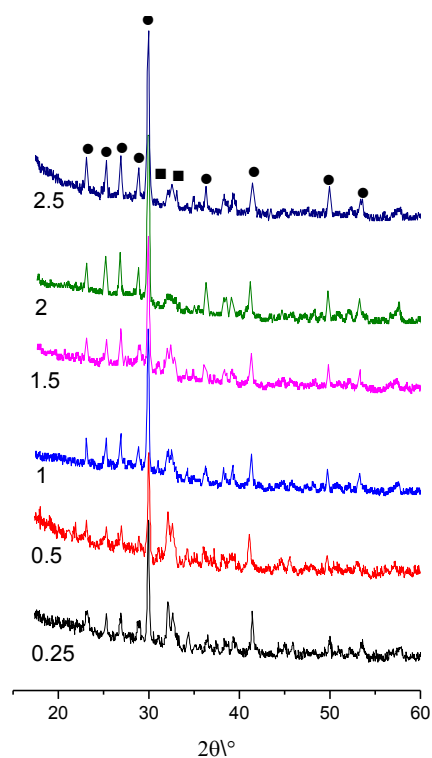


Рис.2. Дифрактограммы образцов, синтезированных обжигом соединений, полученных перемешиванием в течение 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 и 2.5 ч кипящей суспензии из  $H_2O$ ,  $CaO$  и  $SiO_2$ , сформированного из фрагментов силикатных слоев перидотитового серпентина. ● –  $\beta$ - $CaSiO_3$ ; ■ –  $Ca_2SiO_4$

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных на основе кремнезема(I), демонстрируют, что уже после 0.25 мин перемешивания кипящей суспензии синтезируется такое промежуточное соединение, которое при обжиге большей частью превращается в ларнит  $Ca_2SiO_4$ , доказательством чего является появление интенсивных дифракционных пиков, вызванных образованием ларнита (Card No 83-0460), и менее интенсивных рефлексов отражения, свойственных кристаллам  $\beta$ -волластонита (Card No 84-0654) (рис.1). При этом на дифрактограмме этого образца фиксируются также рефлексы отражения оксида кальция  $CaO$  (Card № 82-1690), являющегося результатом разложения непрореагировавшего гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$ . При дальнейшем увеличении длительности перемешивания до 0.5 ч эти рефлексы исчезают и значительно увеличивается интенсивность дифракционных пиков ларнита при незначительном повышении интенсивностей рефлексов отражения, свойственных  $\beta$ -волластониту. Такое состояние прослеживается вплоть до 2 ч обработки. Из полученных данных можно заключить, что при вовлечении в безавтоклавный синтез кремнезема, сформированного из фрагментов силикатных слоев дунитового серпентина, невозможно обеспечить высокие выходы  $\beta$ -волластонита. Более того, увеличение длительности обработки до 2 ч нецелесообразно, поскольку оно практически не влияет на количество синтезируемых продуктов.

Совершенно другая картина наблюдается на дифрактограммах образцов, синтезированных из кремнезема(II) (рис.2). Уже после 0.25 мин обработки фиксируются высокой интенсивности дифракционные пики  $\beta$ -волластонита и менее интенсивные рефлексы отражения ларнита. Дальнейшее увеличение длительности перемешивания до 2.5 ч способствует увеличению количества синтезируемого  $\beta$ -волластонита и уменьшению выхода ларнита, о чем свидетельствует постепенное повышение интенсивностей дифракционных пиков  $\beta$ -волластонита и исчезновение рефлексов отражения, вызванных образованием ларнита для образца, обработанного 2 ч (рис.2). Согласно результатам РФА, наибольшие выходы  $\beta$ -волластонита обеспечиваются при использовании аморфного кремнезема, сформированного из фрагментов силикатного слоя перидотитового серпентина.

Все эти данные еще раз доказывают, что количество  $\beta$ -волластонита, синтезируемого посредством обжига при температуре  $820^\circ C$  промежуточных соединений, предварительно полученных перемешиванием кипящей суспензии из  $H_2O$ ,  $CaO$  и аморфного  $SiO_2$ , сформированного из силикатных слоев серпентина, непосредственно зависит от числа метасиликатных  $(SiO_3)_n$ -цепочек, перешедших в структуру используемого  $SiO_2$  из серпентина. При этом наибольшие выходы  $\beta$ -волластонита ожидаются при вовлечении в вышеприведенный процесс аморфного кремнезема, полученного из перидотитового серпентина, поскольку в его структуре содержится большее количество первичных метасиликатных цепочек, унаследованных серпентином от пироксенов при формировании его силикатных слоев.

Исследования в данном направлении представляют большой научный и практический интерес, поскольку создают все предпосылки для разработки энергосберегающего рентабельного метода получения  $\beta$ -волластонита с игольчатым габитусом кристаллов на основе кремнезема, сформированного из силикатных слоев серпентина.

#### Литература

1. Glass-ceramics prepared by waste fluorescent glass / Y.-H. Yun, C.-H. Yoon, Y.-H. Kim, C.-K. Kim, S.-B. Kim, J.-T. Kwon et al. // Ceram Int. 2002. Vol. 28, № 5. P. 503-505.
2. Negmatov N.S., Abdullaev Z.Z. High-voltage electric insulators based on wollastonite // Glass Ceram. 2001. Vol. 58, № 11-12. P. 396-397.
3. Rai A., Gupta N. Wollastonite as sintering aid in zirconium oxide/calcium oxide composites // Interceram. 1996. Vol. 45, № 2. P. 100-103.
4. A simple method to synthesize single-crystalline  $\beta$ -wollastonite nanowires / K. Lin, J. Chang, G. Chen, M. Ruan, C. Ning // J. Cryst Growth. 2007. Vol. 300, № 2. P. 267-271.
5. Synthesis of calcium hydromonosilicate from diatomite under hydrothermal conditions and its transformation into wollastonite / K.G. Grigoryan, G.A. Arutunyan, L.G. Baginova, G.O. Grigoryan // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. Vol. 42, № 5. P. 583-585.
6. Preparation of acicular wollastonite using hydrothermal and calcining methods / H. Wu, J. Yang, H.W. Ma, M.W. Wang // Integrated Ferroelectrics. 2013. Vol. 146, № 1. P. 144-153.
7. An IR spectroscopic study of amorphous silicas / A.R. Isahakyan, H.A. Beglaryan, P.A. Pirumyan, L.R. Papakhchyan, N.H. Zulumyan // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 85, № 1. P. 72-75.
8. The structural characteristics of amorphous silicas / N.O. Zulumyan, A.R. Isaakyan, P.A. Pirumyan, A.A. Beglaryan // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84, № 4. P. 700-702.
9. Deer W., Howie R., Zussman J. Rock forming minerals, Sheet Silicates. London: Longman, 1962. Vol. 3. 270 p.
10. The mechanism of decomposition of serpentines from peridotites on heating / N. Zulumyan, A. Mirgorodski, A. Isahakyan, H. Beglaryan // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 115, № 2. P. 1003-1012.
11. Пат. 2407704 С2 Рос. Федерация, МПК C01B 33/12, C09C 1/24, 1/30, C01F 5/30, C22B 3/10 (2006.01). Способ комплексной обработки серпентинитов / Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М.; Ин-т общей и неорганической химии НАН РА. № 2008113333/05; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36.

#### Сведения об авторах

**Зулумян Ншан Оганесович,**

д.х.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г.Ереван, Армения, Zulumnshan@rambler.ru

**Холькин Анатолий Иванович,**

д.х.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва, Россия, kholkin@igic.ras.ru

**Исаакян Анна Рафаэловна,**

к.т.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г.Ереван, Армения, Isahakyananna@yahoo.com

**Акатьева Лидия Викторовна,**

д.х.н., Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва, Россия, akatieva@mail.ru

**Бегларян Айк Александрович,**

к.х.н., Институт общей и неорганической химии НАН РА, г.Ереван, Армения, hayk\_b@mail.ru

**Zulumyan Nshan Hovhanesovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, Zulumnshan@rambler.ru

**Kholkin Anatoly Ivanovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, kholkin@igic.ras.ru

**Isahakyan Anna Raphaelovna,**

PhD (Engineering), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, e-mail: Isahakyananna@yahoo.com

**Akatyeva Lidiya Viktorovna,**

Dr.Sc. (Chemistry), N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, akatieva@mail.ru

**Beglaryan Hayk Aleksanovich,**

PhD (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, Yerevan, Armenia, hayk\_b@mail.ru

## СИНТЕЗ МОНОФАЗНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*В.И. Иваненко, С.В. Аксенова, Э.П. Локшин, А.Т. Беляевский*

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

### Аннотация

На основе изучения процессов комплексообразования определены условия существования гидратированных аквагидрофосфатов переходных металлов в водных средах. Поляризация ацидолиганда приводит к повышению подвижности протона в гидрофосфате и способности к катионному обмену. В высоко гидратированных образцах возможно достижение статической обменной емкости, близкой к теоретической и равной содержанию  $\text{HPO}_4$ -групп. Разработан метод синтеза наноразмерных порошков двойных фосфатов переходных металлов стехиометрического состава и их твердых растворов с использованием процессов сорбционного замещения протонов гидратированного гидрофосфата переходного металла катионами щелочных металлов. При термической обработке прекурсоров образуются монофазные кристаллические наноразмерные или ультрадисперсные порошки двойных фосфатов переходных металлов стехиометрического состава.

### Ключевые слова:

*порошки, двойные фосфаты переходных металлов, комплексообразование, ионный обмен, синтез.*

## SYNTHESIS OF MONOPHASE NANO-SIZE POWDERS OF DOUBLE PHOSPHATES OF TRANSITIVE METALS

*V.I. Ivanenko, S.V. Aksenova, E.P. Lokshin, A.T. Beljaevskij*

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

### Abstract

On the basis of studying of processes of complexformation the conditions of existence of the hydrated hydrophosphates of transitive metals in aqueous media have been defined. The polarization of acidoligand results in rise of mobility of a proton in hydrophosphate and ability to cationic exchange. The highly hydrated samples can achieve a static exchange capacity, which is close to theoretical and equals the  $\text{HPO}_4$ -group content. A method of synthesis of nano-size powders of the double phosphates of transitive metals stoichiometric compounds and their solid solutions by using sorption displacement of hydrated transitive metal hydrophosphate protons by alkali metal cations, has been developed. Thermal treatment of precursors results in monophasic crystalline nano-size or superdispersed powders of double transitive metals phosphates of stoichiometric composition.

### Keywords:

*powders, double orthophosphates of transitive metals, complexformation, ion exchange, synthesis.*

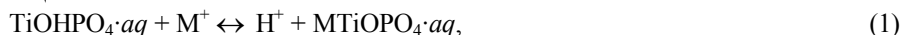
Неорганические материалы на основе двойных фосфатов переходных металлов находят широкое применение в различных областях техники и имеют различное функциональное назначение.

Для разработки общих подходов к направленному синтезу порошков таких материалов в водных средах авторами изучены условия формирования аквагидрофосфатных комплексов переходных металлов и реорганизации в них внутренней координационной сферы при проведении процессов катионного замещения. Поскольку аквагидрофосфатные комплексы переходных металлов обладают ионообменными свойствами и способны принимать участие в процессах катионного замещения, они могут рассматриваться как перспективные прекурсоры для синтеза в водных средах гидратированных соединений с заданным составом. При этом возможно достижение высокой степени гомогенизации компонентов с получением монофазных целевых продуктов заданного химического состава.

Так, в [1, 2] показано, что гидрофосфат титанила состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  может быть использован в качестве эффективного прекурсора при синтезе порошков сегнетоэлектрических материалов соединений группы титанилфосфата калия (КТР) в водных растворах, поскольку в гидратированных гидрофосфатных комплексах титана(IV) поляризация ацидолиганда в поле атома титана приводит к повышению подвижности протонов и способности их к замещению на катионы щелочного металла [3]. Изучение условий кристаллизации оксофосфатов титана(IV), полученных после замещения ионов водорода катионами металлов в гидратированных гидрофосфатах титана(IV), позволило разработать способ синтеза соединений группы КТР [2]. Замещение протонов высоко гидратированного  $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \geq 3$ ) катионами лития, натрия, калия, рубидия или цезия в водной среде при 20-60°C обеспечивает стехиометрическое соотношение М:Ti:P в прекурсор. После термической обработки образуются монофазные кристаллические порошки целевого продукта стехиометрического состава.

Разработанный подход апробирован при синтезе порошков твердых растворов соединений группы КТР заданного состава в водной среде, проведено физико-химическое обоснование условий их получения.

Используя результаты работы [1] по изучению процесса замещения ионов водорода в гидратированном гидрофосфате титанила на катионы щелочного металла  $M^+$  согласно схеме:



получено уравнение, позволяющее прогнозировать при заданной температуре необходимые концентрационные условия синтеза твердой фазы, содержащей различные металлы в заданном соотношении. Так, например, для твердого раствора фосфата титанила, содержащего два катиона щелочного металла с соотношением  $N_1/N_2$ , где  $N_1$  и  $N_2$  – мольные доли катионов  $M_1^+$  и  $M_2^+$  в твердой фазе, справедливо выражение:

$$\lg(N_1/N_2) = \lg(K_{\text{обм}}^{(1)}/K_{\text{обм}}^{(2)}) + \lg([M_1^+]/[M_2^+]) + (A_2 - A_1) \frac{\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}}, \quad (2)$$

где  $[M_1^+]$ ,  $[M_2^+]$  – концентрации катионов  $M_1^+$  и  $M_2^+$  в растворе. Константы обмена иона водорода на катион металла ( $K_{\text{обм}}^{(1)}$ ,  $K_{\text{обм}}^{(2)}$ ) и коэффициенты ( $A_1$ ,  $A_2$ ) получены нами в работе [1].

Для замещения протонов всех гидрофосфатных групп гидратированного гидрофосфата титанила на катионы щелочного металла прекурсор должен быть высоко гидратированным. Удельное содержание координационной воды в нем должно быть не менее 3. В менее гидратированном прекурсоре при катионном замещении происходит отклонение от стехиометрии в сторону уменьшения содержания катионов щелочного металла.

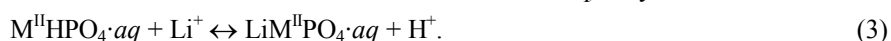
Изучено влияние кристаллохимических характеристик катионов щелочного металла на фазовый состав синтезируемых порошков. Формирование твердой фазы, содержащей близкие по размеру катионы щелочных металлов (Na-K, K-Rb, Rb-Cs), в водной среде при температуре 20-40°C с последующей прокалкой показало, что кристаллизация продукта проходит с образованием смеси фаз индивидуальных соединений стехиометрического состава. При этом наблюдается 2 экзотермических эффекта: первый (при более низкой температуре) соответствует кристаллизации соединения с более крупным катионом, второй – с более мелким. При формировании твердой фазы в водной среде при температуре более 60°C с последующей термообработкой образуется монофазный кристаллический порошок твердого раствора, а по данным ДТА фиксируется только один экзотермический эффект кристаллизации. Чем крупнее катионы, тем меньше эндотермический эффект дегидратации образца и ниже температура кристаллизации. После дегидратации полученных образцов их отмывка водой от электролита не приводит к изменению состава синтезированного порошка. При формировании фазы, содержащей значительно различающиеся по размерам катионы щелочных металлов (Na-Rb, Na-Cs) как при низких, так и при повышенных температурах водной суспензии с последующей прокалкой получены кристаллические порошки, представляющие смесь двух фаз соединений группы КТР стехиометрического состава.

Изучение условий синтеза в хлоридных и нитратных электролитах показало, что уравнение (2) хорошо коррелирует с экспериментальными данными для крупных слабо гидратированных катионов щелочных металлов.

Результаты проведенных исследований позволили предложить способ синтеза монофазных порошков твердых растворов на основе соединений группы КТР состава  $M^{(1)}_x M^{(2)}_{1-x} \text{TiOPO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) с использованием в качестве прекурсора высоко гидратированного гидрофосфата титанила. Основным условием выбора реагентов является наличие анионов, не проявляющих существенную тенденцию к комплексообразованию с титаном(IV) и не образующих малорастворимых (кроме гидрофосфата титанила) соединений. Использование в качестве водорастворимых соединений хлоридов щелочных металлов обеспечивает создание значительных концентраций ионов щелочных металлов в растворе, что ускоряет процесс формирования твердой фазы, способствует образованию более мелких частиц, обеспечивает полное замещение ионов водорода на катионы щелочного металла в  $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и позволяет получить твердую фазу требуемого состава. Термическая обработка гидратированного фосфата титанила и щелочных металлов при температуре 300-700°C с последующей отмывкой водой обеспечивает получение монофазного кристаллического продукта заданного состава. Промывка синтезированного порошка водой после термической обработки позволяет удалить возможные включения электролита из кристаллической фазы конечного продукта без изменения его состава.

Разработанный подход оказался универсальным и был использован при синтезе монофазных высокодисперсных порошков двойных фосфатов переходных металлов состава  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $M^{\text{II}} - \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), представляющих практический интерес в качестве компонентов перспективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

В качестве прекурсоров для синтеза монофазных наноразмерных порошков двойных ортофосфатов состава  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $M^{\text{II}} - \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) предложено использовать комплексы общего состава  $M^{\text{II}}\text{HPO}_4 \cdot aq$ , полученные по схеме:



Изучение условий образования аквагидрофосфатных прекурсоров в водных средах проводили в присутствии хлоридных и нитратных фоновых электролитов. Выбор фоновых электролитов обусловлен тем, что катионы переходных металлов образуют с хлорид- и нитрат-ионами гораздо менее устойчивые комплексы, чем с фосфат-ионами, и не препятствуют формированию соединения заданного состава. Кроме того, использование нитратных и хлоридных сред оказалось подходящим для предотвращения в процессе синтеза изменения степени окисления центрального иона меди(II), никеля(II) или кобальта(II):  $\text{Cu(II)} \leftrightarrow \text{Cu(I)}$  и  $\text{Ni(II)} \leftrightarrow \text{Ni(III)}$  или  $\text{Co(II)} \leftrightarrow \text{Co(III)}$ .

Изучены концентрационные и температурные условия формирования гидратированных ортофосфатов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). Установлено, что при введении в нитратный раствор, содержащий катионы меди(II), никеля(II) или кобальта(II), раствора фосфорной кислоты в соотношении P:Me(II)=1-8 при 20°C образуется монофосфатный комплекс состава  $M^IIHPO_4 \cdot aq$ . Его выделение из раствора наблюдается при pH среды более 3-4.

Нитрат-ионы не препятствуют образованию гидратированных гидрофосфатных комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II) с отношением P:Me(II), равным 1. Нейтрализация кислого нитратного раствора, содержащего катионы Me(II) и фосфат-ионы, до pH=4 при соотношении P:Me(II) = 1-2 приводит к полному выделению Me(II) в виде гидратированного гидрофосфата состава  $Me^IIHPO_4 \cdot aq$ . Дальнейшая обработка литиевым раствором приводит к замещению протона на катион лития с образованием  $LiMe^IIPO_4 \cdot aq$ , при термообработке которого кристаллизуются  $LiMe^IIPO_4$ .

В то же время хлорид-ионы при комплексообразовании с катионами никеля(II) и кобальта(II) создают конкуренцию протонированным фосфат-ионам при вхождении во внутреннюю координационную сферу, чего не наблюдается в случае образования гидрофосфатных комплексов меди(II).

При соотношении P(V):Co(II) = 1-2 полное осаждение кобальта(II) из хлоридного раствора в виде гидратированного соединения состава  $Co^IIHPO_4 \cdot aq$  осуществляется при увеличении pH до 5-6. Неполное выделение Co(II) при pH=4 может быть обусловлено образованием анионных хлоридных комплексов Co(II), когда анионы  $H_2PO_4^-$  в растворе создают при образовании комплексов недостаточную конкуренцию хлорид-ионам. В то же время при больших значениях pH (7-9) и соотношении P(V):Co(II)=1-2 в растворе образуются фазы с нестехиометрическим (меньшим, чем P(V):Co(II)=1) составом, что может быть обусловлено гидролизом катионов кобальта(II). Кроме того повышение pH суспензии приводит к частичному окислению кобальта(II) до кобальта(III).

При нейтрализации солянокислых растворов никеля(II) осаждение последнего в виде  $NiHPO_4 \cdot aq$  происходит лишь частично даже при pH=7. Неполное выделение Ni(II) из хлоридного раствора может быть также обусловлено образованием анионных хлоридных комплексов Ni(II). При значениях pH=7-9 и соотношении P:Ni(II) = 1-2 в результате синтеза образуются фазы  $LiNiPO_4$  и NiO. При данном соотношении P:Ni(II) и pH =7-9 происходит частичный гидролиз катионов никеля, что приводит при термообработке к образованию оксидной фазы.

Конкуренция комплексообразованию протонированным фосфат-ионам со стороны хлорид- и гидроксид-ионов увеличивается в ряду Cu(II)<Co(II)<Ni(II), что может быть обусловлено большими значениями ионных потенциалов катионов никеля(II) и кобальта(II), чем катионов меди(II).

Увеличение соотношения P:Ni(II) или P:Co(II) до 4 в интервале pH=5-9 обеспечивает полное выделение из раствора никеля и кобальта в виде гидратированных гидрофосфатов состава  $Me^IIHPO_4 \cdot aq$ , что позволяет в дальнейшем получить монофазный стехиометрический продукт  $LiNiPO_4$  или  $LiCoPO_4$ .

Если проводить формирование гидрофосфатного прекурсора нейтрализацией 10%-м раствором гидроксида аммония, то образуется гидратированный фосфат переходного металла и аммония, в котором впоследствии катион аммония может быть замещен катионом лития. Повышение температуры и понижение кислотности водной среды приводят к усилению взаимодействия между центральным ионом двухвалентного переходного металла и протонированным ацидолигандом, что может быть связано с усилением дегидратации однозамещенного монодентатного дигидрофосфатного лиганда, более легкого его вхождения во внутреннюю координационную сферу, депротонирования с образованием хелатного комплекса. Это способствует полноте осаждения гидратированного гидрофосфатного соединения. При этом конкуренция со стороны хлорид-ионов уменьшается. Так, увеличение температуры синтеза до 60-70°C позволяет снизить отношение P:Me(II) до 1.2. Вместе с тем при этом образуется менее гидратированный прекурсор.

Удельное содержание воды в выделенных из раствора высокогидратированных моногидрофосфатных комплексах меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в целом коррелирует с уменьшением величины кристаллохимического радиуса ионов переходных металлов: Cu(II)<Co(II)<Ni(II).

Процессу катионного замещения протонов на катионы лития в гидрофосфатных прекурсорах по схеме (3) способствует повышение температуры, величины pH и концентрации катионов лития.

Вместе с тем, при концентрации в растворе хлорида лития более 1 моль/л наблюдается частичное растворение прекурсора. Это может быть связано с образованием анионных комплексов при внедрении во внутреннюю координационную сферу хлорид-ионов, когда из-за высокой концентрации последние составляют конкуренцию другим лигандам. Установлены условия формирования гидратированных двойных монофосфатов переходного металла Me(II) и лития.

Оптимальным условием катионного замещения является проведение процесса при повышенной (60-70°C) температуре в нитратных средах с концентрацией электролита 0.5-1.0 моль/л. В этом случае происходит быстрое количественное замещение  $H^+$ -ионов гидрофосфатного лиганда прекурсора на катионы лития с образованием хорошо фильтруемой твердой фазы.

Изучены условия температурной обработки гидратированных прекурсоров, обеспечивающие кристаллизацию монофазных продуктов, соответствующих составам  $LiCuPO_4$ ,  $LiNiPO_4$  и  $LiCoPO_4$ .

Показано влияние природы центрального иона на синтезируемые соединения. Выделенный из раствора двойной моноортофосфат никеля(II) и лития более гидратирован, чем двойной моноортофосфат кобальта(II) и лития, а  $LiCoPO_4 \cdot aq$  более гидратирован, чем  $LiCuPO_4 \cdot aq$ . Вероятно, количество координационной воды и ее прочность связывания также определяется поляризацией внутрисферных аквалигандов в поле центрального

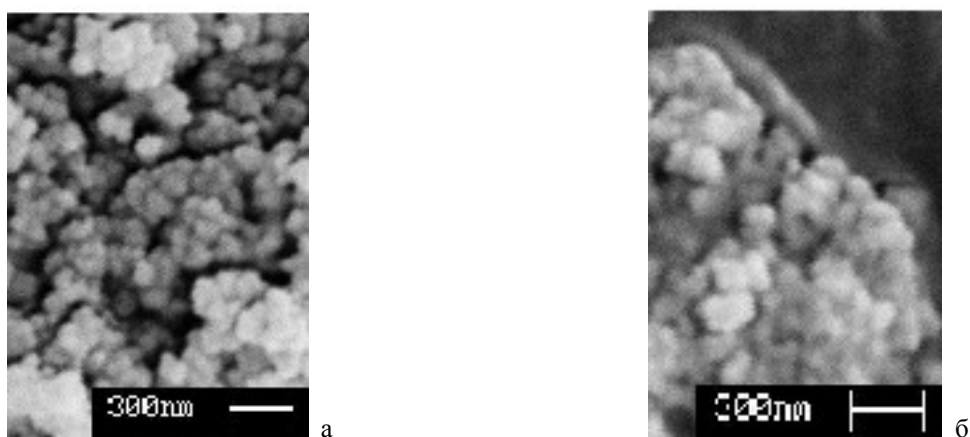
иона переходного металла. Координационная вода в  $\text{LiNiPO}_4 \cdot aq$  связана прочнее, чем в аналогичных соединениях меди или кобальта ( $\text{LiCuPO}_4 \cdot aq$ ,  $\text{LiCoPO}_4 \cdot aq$ ).

Термическая обработка полученного гидратированного соединения  $\text{LiCuPO}_4 \cdot aq$  приводит к дегидратации и образованию при температуре более  $200^\circ\text{C}$  рентгеноаморфного порошка, экзотермический эффект кристаллизации которого наблюдается при  $475\text{--}480^\circ\text{C}$ . Дегидратация  $\text{LiCoPO}_4 \cdot aq$  завершается при температуре  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ , а кристаллизация – при  $505\text{--}535^\circ\text{C}$ . Дегидратация  $\text{LiNiPO}_4 \cdot aq$  заканчивается при температуре более  $300^\circ\text{C}$ , а кристаллизация происходит при  $580\text{--}585^\circ\text{C}$ .

На основании проведенных исследований определены составы растворов и условия выделения из них прекурсоров, последующей температурной обработки прекурсоров, обеспечивающие получение монофазных кристаллических порошков, соответствующих составам  $\text{LiCuPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  и  $\text{LiCoPO}_4$ . Повышение температуры и концентрации электролита в суспензии способствует уменьшению размера частиц получаемых порошков, тогда как увеличение времени синтеза способствует укрупнению частиц порошка.

Воздушно-сухие образцы порошков, синтезированные в водной среде, представляют собой рентгеноаморфные продукты. Термическая обработка таких порошков приводит к их дегидратации, а затем и к кристаллизации.

Монофазные кристаллические порошки имеют частицы по форме, близкой к сферической. При этом различие в размере частиц невелико, т.е. представляют собой порошковый материал узкого гранулометрического класса (рис.).



SEM-изображения порошков, полученных после прокалки при  $400^\circ\text{C}$ :  
а –  $\text{LiCuPO}_4$ ; б –  $\text{LiNiPO}_4$

Увеличение температуры и времени выдержки приводит к укрупнению частиц синтезируемого порошка. Увеличение времени синтеза при повышенной температуре улучшает кристалличность порошка.

При термообработке прекурсора фосфата кобальта и лития при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч образуются порошки, средний размер частиц которых составляет  $180\text{--}200$  нм, увеличение времени термообработки до 3 ч приводит к увеличению частиц до  $420\text{--}440$  нм. Увеличение температуры обработки порошка до  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч приводит к возрастанию среднего размера частиц до 2 мкм.

Таким образом, показана возможность изменения крупности частиц синтезируемых порошков при изменении температуры и времени термообработки. Кристаллизация таких образцов при термообработке и последующая их отмывка водой от электролита приводит к образованию монофазных кристаллических порошков стехиометрического состава. Для удаления из порошка примесей электролита водой с сохранением химического состава целевого продукта достаточно его полного обезвоживания, при этом агломерация синтезированных порошков не наблюдается.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России номер НШ 487.2014.3.

### Литература

1. Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, С.В. Аксенова, Р.И. Корнейков, В.Т. Калинин // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 4. С. 557-563.
2. Synthesis of fine powders of KTP-group compounds of stoichiometric composition / V.I. Ivanenko, E.P. Lokshin, I.A. Udalova, M. Rosenbluh, Yu. Kaganovskii, S.V. Zdobina, V.T. Kalinnikov // Powder Technology. 2006. Vol. 166. P. 24-29.
3. Потенциометрическое изучение электродных реакций комплексов титана в кислых фосфатно-перхлоратных растворах / В.И. Иваненко, И.А. Удалова, Э.П. Локшин, В.И. Кравцов // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 5. С. 619-625.

### Сведения об авторах

#### Иваненко Владимир Иванович,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

**Аксенова Светлана Владимировна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, aksenova@chemy.kolasc.net.ru

**Локшин Эфроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

**Беляевский Александр Трифонович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

**Ivanenko Vladimir Ivanovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

**Aksenova Svetlana Vladimirovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, aksenova@chemy.kolasc.net.ru

**Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

**Beljaevskij Alexander Trifonovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.82'83'88:54.057

## **МОНОФАЗНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**В.И. Иваненко, С.В. Владимирова, Е.Н. Якубович, Э.П. Локшин, А.Т. Беляевский**

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

### **Аннотация**

На основе закономерностей комплексообразования и ионного обмена в водных средах разработаны эффективные подходы к направленному синтезу материалов в виде монофазных наноразмерных порошков сложных оксидов переходных металлов. Найдены способы получения прекурсоров, предотвращающих развитие процессов оляции и оксоляции, изучено влияние концентраций реагентов и температуры на состав образующихся твердых фаз. В основу разработки подходов к формированию твердых фаз заданного состава положено изучение процессов катионного замещения с использованием неорганических прекурсоров. При термической обработке этих прекурсоров образуются монофазные кристаллические наноразмерные или ультрадисперсные порошки сложных оксидов переходных металлов стехиометрического состава.

### **Ключевые слова:**

*порошки, сложные оксиды переходных металлов, комплексообразование, ионный обмен, синтез.*

## **MONOPHASE NANO-SIZE POWDERS OF COMPLEX TRANSITIVE METAL OXIDES**

**V.I. Ivanenko, S.V. Vladimirova, E.N. Yakubovich, E.P. Lokshin, A.T. Beljaevskij**

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

### **Abstract**

On the basis of regularities of complexation and ion exchange in aqueous media, there have been developed a strategy and principles of directed synthesis of materials as monophasic nano-size powders of complex transitive metal oxides. We have found ways for obtaining precursors that preclude the development of olation-oxolation processes and studied the effect of reagent concentration and temperature on the composition of solid phases formed. The basis for the approaches to the formation of solid phases of desired composition became a study into the processes of cation displacement using inorganic precursors. Thermal treatment of these precursors results in monophasic crystalline nano-size or superdispersed powders of complex transitive metal oxides of stoichiometric composition.

### **Keywords:**

*powders, complex transitive metal oxides, complex formation, ion exchange, synthesis.*



Керамики на основе сложных оксидов переходных металлов находят широкое применение в электронной технике. При этом качество получаемых керамик зависит от качества исходных порошков соединений. Наиболее важными требованиями, предъявляемыми к порошкам сложных оксидов, являются точно заданный химический состав, монофазность, высокая чистота, гомогенность и дисперсность. Для миниатюризации компонентов электронной техники и достижения однородности свойств электротехнической керамики важно получать наноразмерные порошки узких гранулометрических классов. Керамики, полученные с использованием таких порошков, позволяют наиболее полно использовать присущие указанным соединениям свойства, а широкие области гомогенности составов, соответствующие твердым растворам, дают возможность целенаправленно изменять характеристики синтезируемого материала. Для получения качественных ультрадисперсных порошков сложных оксидов наиболее перспективен золь-гель метод синтеза с использованием неорганических прекурсоров. Ранее, в работах [1-7], в основу синтеза сложных оксидов в водных средах нами предложен гетерогенный процесс катионного замещения с использованием в качестве прекурсоров высокогидратированных соединений состава  $Me^V O_{2-x}(OM^I)_{1+x} \cdot aq$  ( $M^I:Me^V \geq 1$ ), и  $M^{IV} O_{1-x}(OM^I)_{2+2x} \cdot aq$  ( $M^I:M^{IV} \geq 2$ ), где  $M^V$  – Nb, Ta;  $M^{IV}$  – Ti, а  $M^I$  –  $NH_4$ , Li, Na или K. Использование таких прекурсоров в водных средах позволяет предотвратить процессы оляции – оксалиции и сохранить ионообменные центры, а следовательно, получить соединения с необходимым соотношением металлов. Высокая степень гидратации и дисперсности твердой фазы обуславливает высокую гомогенизацию компонентов, а последующая термическая обработка обеспечивает получение монофазных наноразмерных кристаллических порошков метатитанатов (метатанталатов) щелочных металлов, а также метатитанатов бария, стронция и свинца стехиометрического состава узких гранулометрических классов.

Целью настоящей работы является подтверждение применимости разработанных авторами подходов для синтеза твердых растворов на основе сложных оксидов титана(IV), циркония(IV) и двухвалентных металлов (стронция, бария, свинца), а также титаната лития состава  $Li_4Ti_5O_{12}$ .

Процесс синтеза твердых растворов проводили путем гетерогенного катионного замещения в высокогидратированных аммониевых прекурсорах титана(IV) и циркония(IV) состава  $TiO_{1-m}(ONH_4)_{2+2m} \cdot nH_2O$ ,  $ZrO_{1-m}(ONH_4)_{2+2m} \cdot nH_2O$  и  $Zr_xTi_{1-x}O_{1-m}(ONH_4)_{2+2m} \cdot nH_2O$  при мольном отношении  $M^{II}:M^{IV} = 1.00-1.05$  в интервале температур 20-100°C. Используемый для синтеза подход позволяет уже на начальном этапе в водной среде при низких температурах связать двухвалентный металл в оксогидрокомплексы, при термоллизе которых после удаления аква- и гидроксо-групп кристаллизуется целевой продукт без потери стехиометрии. При изучении продуктов синтеза твердых растворов установлено, что все твердые фазы, образующиеся в водной среде в результате катионообменного взаимодействия при 20-70°C, рентгеноаморфны. Содержание в них воды зависит от условий синтеза и уменьшается с увеличением температуры гидрохимической обработки суспензии.

Повышение температуры суспензии до 80-100°C приводит к кристаллизации метатитанатов стронция и бария непосредственно в водной среде. В то же время продукты взаимодействия титансодержащего прекурсора со свинцом и цирконийсодержащего прекурсора со стронцием, барием или свинцом остаются гидратированными и рентгеноаморфными.

При термоллизе гидратированных аморфных титанатов стронция и бария (прекурсоров состава  $SrTiO_3 \cdot aq$  и  $BaTiO_3 \cdot aq$ ), полученных при температуре гидрохимической обработки 20-70°C, присутствует лишь один эндотермический эффект, сопровождающийся потерей воды. При этом рентгенофазовый анализ после термообработки полученного порошка фиксирует образование кристаллических метатитанатов соответствующих металлов. При одновременном протекании процессов дегидратации и кристаллизации гидратированных титанатов стронция и бария величина эндотермического эффекта дегидратации существенно превышает абсолютную величину экзотермического эффекта кристаллизации. В итоге фиксируется один эндотермический эффект как суперпозиция двух противоположных по знаку эффектов. Термографическое исследование образцов, содержащих гидратированные титанаты стронция и свинца, показало, что их термическое разложение носит ступенчатый характер и сопровождается несколькими тепловыми эффектами. Наблюдаемые на кривых ДТА эндотермические эффекты обусловлены выделением содержащейся в образцах воды, а экзотермические эффекты – конденсационно-кристаллизационными процессами в титанате свинца. Если кристаллизация метатитаната стронция происходит при температуре, близкой к 100°C, то образование кристаллического метатитаната свинца наблюдается при температуре выше 300°C. При дальнейшей термообработке происходит кристаллизация монофазного продукта, представляющего твердый раствор.

Еще более высокой температуры требует кристаллизация метацирконатов по сравнению с кристаллизацией метатитанатов аналогичных двухвалентных металлов. Сохранение при достаточно высокой (до 300°C) температуре рентгеноаморфного состояния титаната свинца, цирконата стронция и цирконата свинца может свидетельствовать о том, что ионный обмен в прекурсорах сопровождается образованием акваоксогидрокомплексов. Вероятно, воздушно-сухие образцы прекурсоров титаната и цирконата свинца представляют собой достаточно устойчивые гидратированные гидроксооксотитанат и гидроксоцирконат, например, соединения, близкие по составу к  $Pb[TiO(OH)_4H_2O] \cdot aq$  и  $Pb[Zr(OH)_6] \cdot aq$ .

Увеличение температуры дегидратации и кристаллизации, наблюдаемое при переходе от гидратированного титанового прекурсора к гидратированному циркониевому прекурсор, а также при замене в гидратированном прекурсор катиона двухвалентного металла на более крупный катион в ряду  $Sr(II) < Ba(II) < Pb(II)$ , может быть обусловлено усилением основных свойств образующихся ассоциатов. Так, при переходе

от стронция к барию и от бария к свинцу усиление основных свойств гидратированных прекурсоров соответствующих титанатов связано с разной величиной эффективного заряда на ионе титана(IV) в  $\text{SrTiO}_3 \cdot aq$ ,  $\text{BaTiO}_3 \cdot aq$  и  $\text{PbTiO}_3 \cdot aq$ : в  $\text{PbTiO}_3 \cdot aq$  он выше, чем в  $\text{BaTiO}_3 \cdot aq$ , а в  $\text{BaTiO}_3 \cdot aq$  выше, чем в  $\text{SrTiO}_3 \cdot aq$ . Поскольку  $s$ -орбитали более крупного катиона двухвалентного металла эффективнее перекрываются с  $p$ -орбиталями кислорода, то связь имеет бóльшую ковалентную составляющую и расстояние Ti-O в  $\text{PbTiO}_3 \cdot aq$  больше, чем в  $\text{BaTiO}_3 \cdot aq$ , а в  $\text{BaTiO}_3 \cdot aq$  больше, чем в  $\text{SrTiO}_3$ . Таким образом, титан(IV) в прекурсор, содержащем более крупный катион двухвалентного металла, способен более прочно удерживать во внутренней координационной сфере аква- или гидроксо-лиганды. При замене крупных катионов двухвалентного металла более мелкими увеличивается ионность связи Ti-O и кристаллизация твердого раствора наблюдается при меньшей температуре. Изменение основных свойств в гидратированных цирконатах при замене катионов двухвалентных металлов происходит аналогичным образом с той лишь разницей, что цирконий(IV) обладает более основными свойствами (меньшей электроотрицательностью) по сравнению с титаном(IV). Поэтому в отличие от титана(IV) цирконий(IV) не имеет во внутренней координационной сфере оксо-лигандов и его эффективный заряд, обеспечивающий эффективность связывания гидроксо- и аква-лигандов, выше.

При синтезе твердых растворов на основе титанато-цирконатов двухвалентных металлов путем термообработки приготовленной в необходимой пропорции смеси индивидуальных гидратированных соединений образуется продукт, который не является монофазным, представляет смесь кристаллических метатитанатов и метацирконатов соответствующих двухвалентных металлов стехиометрического состава. Дальнейшая термообработка смеси таких сложных оксидов приводит к образованию твердых растворов. Так, при синтезе твердого раствора на основе титанато-цирконата свинца (ЦТС) состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$  использовали гидратированные прекурсоры в мольном соотношении:  $\text{PbZrO}_3 \cdot aq - 53.5$  и  $\text{PbTiO}_3 \cdot aq - 46.5$  мол. %, а твердого раствора на основе титанато-цирконата свинца и стронция (ЦТСС) состава  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$  – гидратированные прекурсоры в мольном соотношении:  $\text{PbZrO}_3 \cdot aq - 50.27$ ,  $\text{PbTiO}_3 \cdot aq - 43.74$ ,  $\text{SrTiO}_3 \cdot aq - 2.76$ , и  $\text{SrZrO}_3 \cdot aq - 3.23$  мол. %. После суспендирования смеси этих прекурсоров твердую фазу подвергали термообработке. По данным термического и рентгенофазового анализа кристаллизация твердого раствора ЦТС и ЦТСС начинается при температуре около  $700^\circ\text{C}$ . Однако монофазный продукт удается получить только прокаливанием прекурсоров при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

При использовании титан-циркониевых прекурсоров с таким же отношением катионов металлов ( $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}$  и  $\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Zr}:\text{Ti}$ ), но полученных при непосредственном взаимодействии гидратированного метатитаната (метацирконата) аммония с содержащимися в водном растворе катионами свинца и стронция, температура кристаллизации образцов в монофазные продукты, соответствующие твердым растворам  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$  (рис.1), оказалась существенно (на  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ ) ниже. Это указывает на высокую гомогенность синтезируемых прекурсоров, достигаемую на гидрохимической стадии их получения, когда исключены значимые нарушения химической однородности, а компоненты, формирующие материал, входят в единую гидратированную матрицу.

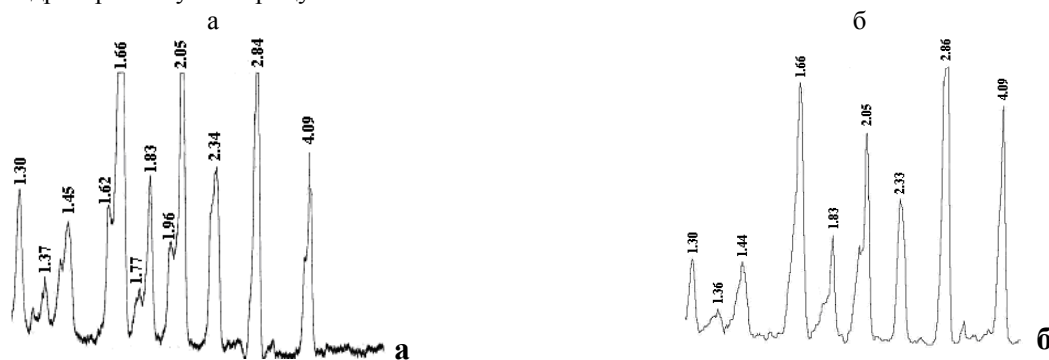


Рис. 1. Дифрактограммы порошков твердых растворов:  
а –  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ ; б –  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$

Кристаллизация приводит к образованию порошков узких гранулометрических классов. Однородность зернового состава синтезированных продуктов подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями морфологии частиц (рис.2).

Таким образом, показана возможность использования разработанных неорганических прекурсоров состава  $\text{TiO}_{1-m}(\text{ONH}_4)_{2+2m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_{1-m}(\text{ONH}_4)_{2+2m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{1-m}(\text{ONH}_4)_{2+2m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для синтеза наноразмерных монофазных кристаллических порошков двухвалентных металлов (стронция, бария, свинца). Использование разработанных прекурсоров обеспечивает получение целевых продуктов, свободных от нежелательных катионных примесей, без нарушения стехиометрии при значительном снижении температуры термообработки, что способствует уменьшению размера частиц порошкового материала и улучшению его спекаемости в керамику. Переход от гидратированного титанового прекурсора к гидратированному циркониевому прекурсорю, а также замена в гидратированном прекурсорю катиона двухвалентного металла на более крупный

катион в ряду Sr(II) < Ba(II) < Pb(II) приводят к увеличению температуры дегидратации и кристаллизации, что обусловлено усилением основных свойств образующихся ассоциатов и образованием более прочных связей ионов переходных металлов с гидроксо- и аква-лигандами в прекурсор.

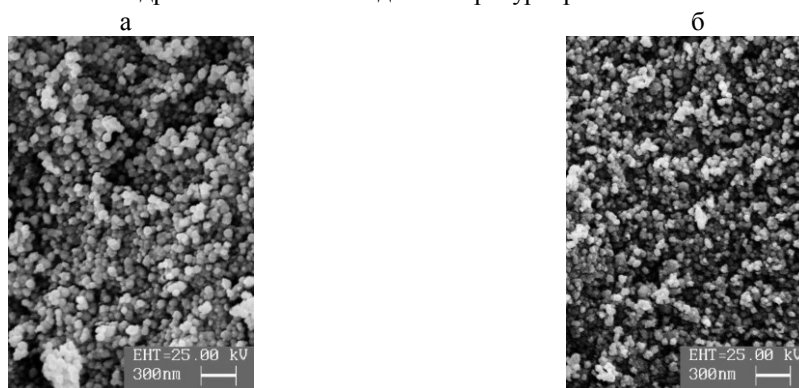


Рис.2. SEM-изображение порошков твердых растворов метатитанатов-метацирконатов свинца и стронция: а –  $Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$ ; б –  $Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$

В системе, представляющей твердые растворы на основе метатитанатов-метацирконатов свинца и стронция, синтезирован перспективный пьезоэлектрический материал состава  $(Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3)$  с температурой получения готового порошкообразного продукта  $700^\circ C$ , что исключает образование при спекании крупнозернистой структуры. Рекордно низкая температура спекания керамики ( $950^\circ C$ ) из полученного порошка при изготовлении элементов электронной техники может позволить перейти от использования дорогих металлических электродов к более дешевым, например, отказаться от использования платины для наносимых на керамику электродов, заменив ее значительно более дешевыми серебряно-палладиевыми и даже медьсодержащими сплавами.

С использованием прекурсора  $TiO_{2-m}(ONH_4)_m \cdot nH_2O$  в водной среде при соотношении Li:Ti=0.8-1.04 и температуре  $90-95^\circ C$  получено соединение состава  $Li_4Ti_5O_{12} \cdot aq$ , при дегидратации которого образуются монофазные кристаллические наноразмерные порошки целевого продукта состава  $Li_4Ti_5O_{12}$  и узких гранулометрических классов. Монофазность получаемых продуктов подтверждена методом рентгенофазового анализа (рис.3). Увеличение концентрации катионов лития и температуры гидрохимической обработки прекурсора приводит к уменьшению частиц наноразмерных порошков. Легирование порошков иновалентными примесями (например, La(III)) способствует стабилизации размеров частиц порошков. Повышение температуры и времени термобработки при дегидратации и кристаллизации прекурсора приводит к укрупнению частиц образующихся монофазных порошков (рис.4, 5). Разработанные подходы по сравнению с традиционным керамическим способом позволяют значительно (на  $300-600^\circ C$ ) снизить температуру синтеза.

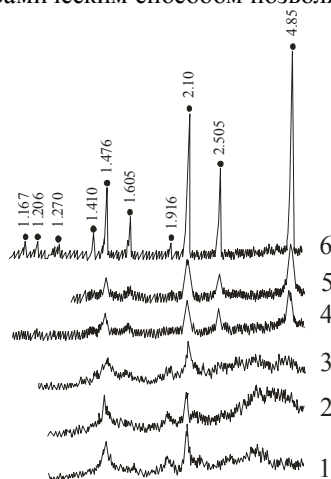


Рис.3. Дифрактограммы прекурсора  $Li_4Ti_5O_{12}$  после термообработки:

- 1 –  $200^\circ C$  (10 ч);
- 2 –  $250^\circ C$  (1 ч);
- 3 –  $300^\circ C$  (0.5 ч);
- 4 –  $350^\circ C$  (без выдержки);
- 5 –  $400^\circ C$  (без выдержки);
- 6 –  $500^\circ C$  (без выдержки)

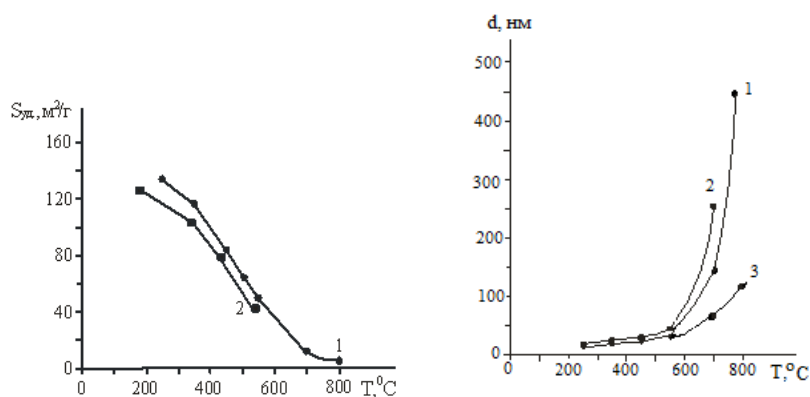


Рис.4. Влияние температуры и продолжительности термообработки на дисперсность порошка  $Li_4Ti_5O_{12}$ :

- 1 – 2 ч; 2 – 8 ч; 3 – 2 ч (легированный 0.5 мас. % La(III))

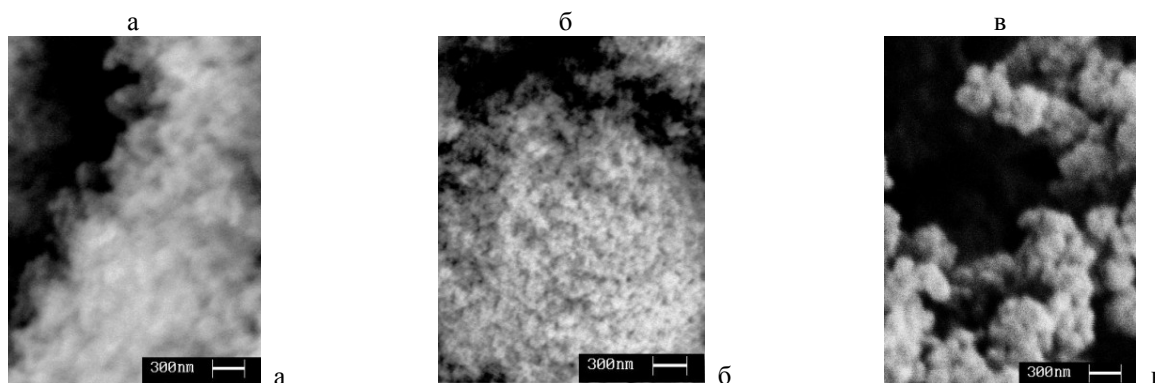


Рис.5. SEM-изображение порошка титаната лития состава  $Li_4Ti_5O_{12}$ , полученного при различной температуре  $t$ , °С:  
 а – 250; б – 500; в – 700

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России № НШ 487.2014.3.

### Литература

1. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, В.Т. Калинин. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. 153 с.
2. Синтез наноразмерных порошков метатитанатов двухвалентных металлов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, Е.Н. Якубович, С.В. Владимирова, В.Т. Калинин // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 73-82.
3. Получение ультрадисперсных порошков и наноразмерных эпитаксиальных пленок оксидных и ортофосфатных соединений на основе редких элементов IV и V групп Периодической системы / В.Т. Калинин, Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, О.Г. Громов, И.А. Удалова, А.П. Кузьмин, Г.Б. Куншина // Перспективные материалы. 2003. № 3. С. 73-79.
4. Процессы катионного замещения в оксогидроксидных матрицах ниобия(V) / В.И. Иваненко, И.А. Удалова, Э.П. Локшин, В.Т. Калинин // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, № 2. С. 191-196.
5. Синтез микро- и наноразмерных порошков метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, О.Г. Громов, С.В. Аксенова, И.А. Удалова, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 6. С. 753-761.
6. Синтез наноразмерных порошков метатитанатов двухвалентных металлов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, Е.Н. Якубович, С.В. Владимирова, В.Т. Калинин // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 73-82.
7. Получение наноразмерных порошков сегнетоэлектриков узких гранулометрических классов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, Р.Н. Осауленко, В.Т. Калинин // ДАН. 2007. Т. 416, № 2. С. 200-202.

### Сведения об авторах

#### Иваненко Владимир Иванович,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

#### Владимирова Светлана Васильевна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, vladi\_sv@chemy.kolasc.net.ru

#### Якубович Екатерина Николаевна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, vladi\_sv@chemy.kolasc.net.ru

#### Локшин Эфроим Пинхусович,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

#### Беляевский Александр Трифонович,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

#### Ivanenko Vladimir Ivanovich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

#### Vladimirova Svetlana Vasilievna,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, vladi\_sv@chemy.kolasc.net.ru

#### Yakubovich Ekaterina Nikolaevna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, vladi\_sv@chemy.kolasc.net.ru

**Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

**Beljaevskij Alexander Trifonovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.824:661.183.12

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**В.И. Иваненко<sup>1</sup>, Р.И. Корнейков<sup>1</sup>, Э.П. Локшин<sup>1</sup>, А.М. Петров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Кольская атомная станция», Полярные Зори, Россия

### **Аннотация**

Изучено влияние природы катионов сорбируемых металлов на процесс замещения протонов гидрофосфата Ti(IV). Разработаны способы модификации титано-фосфатного сорбента. Модифицирование основано на образовании гетерополиядерных ассоциатов при взаимодействии оксо-, гидроксо-ацидокомплексов переходных металлов, имеющих различие в кислотно-основных свойствах. Термическая обработка отработанных сорбентов обеспечивает надежную иммобилизацию сорбированных катионов в виде нерастворимых в водной среде кристаллических соединений. Разработанные сорбенты могут быть эффективно использованы для очистки от радионуклидов жидких радиоактивных отходов с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов, а также для извлечения из технологических стоков катионов токсичных металлов.

### **Ключевые слова:**

сорбция, ионный обмен, неорганические сорбенты, фосфаты титана(IV), катионы токсичных металлов, иммобилизация.

## **EXTRACTION OF TOXIC METALS FROM AQUEOUS HIGH SALT SOLUTIONS**

**V.I. Ivanenko<sup>1</sup>, R.I. Korneikov<sup>1</sup>, E.P. Lokshin<sup>1</sup>, A.M. Petrov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Kola Nuclear Power Plant, Polarnye Zori, Russia

### **Abstract**

The effect of the nature of the sorbed metal cations on the process of substitution of Ti(IV) hydrophosphate protons has been studied. The methods have been developed for modifying the titanium-phosphate sorbent. Modifying is based on forming hetero-polynuclear associates from interacting oxo-, hydroxo-acidocomplexes of transition metals having different acidic-base properties. Heating of the spent sorbents are reliably immobilized as water-insoluble crystalline compounds. The new sorbents can be effectively used for purification of liquid radioactive wastes from radionuclides with high contents of non-radioactive element salts, and as well as for extraction of toxic metal cations from industrial effluents.

### **Keywords:**

sorption, ion exchange, inorganic sorbents, titanium(IV) phosphates, toxic metal cations, immobilization.

Развитие промышленности приводит к образованию большого количества требующих очистки технологических отходов, содержащих микроколичества высокотоксичных катионов металлов в концентрациях, существенно превышающих уровень безопасности. Они, как правило, имеют сложный химический состав, что часто затрудняет отделение токсичных элементов.

При очистке промышленных стоков широко используются методы сорбции и осаждения. Для решения проблем очистки сорбционным методом необходимо использование сорбентов высокой селективности по отношению к катионным микропримесям токсичных металлов на фоне высоких концентраций других элементов. К таким материалам относятся гидратированные аморфные гидрофосфаты титана(IV) с отношением P:Ti≤1 [1, 2]. В гидратированных гидрофосфатах титана(IV) поляризация ацидолиганда в поле атома титана приводит к повышению подвижности протонов и способности их к катионному обмену.

Выбор состава соединений сделан и на основании того, что гидратированные гидрофосфаты титана(IV) с отношением P:Ti(IV)≤ 1 аморфны, что должно определять быструю сорбцию катионов. Поскольку в состав гидратированных аморфных гидрофосфатов титана(IV) с отношением P:Ti(IV)≤ 1 входят как протонированные

фосфатные группы, так и гидроксо-группы, процессы оляции и оксоляции могут быть наиболее эффективно использованы для гранулирования сорбента и модифицирования его состава путем частичной замены титана катионами металлов-комплексообразователей, отличающихся от титана(IV) по электроотрицательности. Различие в электроотрицательности этих элементов и титана(IV) обуславливает образование гетерополиядерных ассоциатов, что способствует гранулированию сорбента и увеличению его сорбционной способности вследствие усиления поляризации ионогенных гидрофосфатных групп. В случае иммобилизации катионов токсичных металлов термической обработкой отработанного сорбента с  $P:Ti(IV) \leq 1$  следует ожидать образование устойчивых малорастворимых минералоподобных кристаллических матриц с надежной фиксацией в них сорбированных катионов, тогда как при  $1 < P:Ti(IV) \leq 2$  образуются кристаллические фазы либо цеолитовой структуры ( $P:Ti(IV)=2$ ), либо структуры типа NASICON ( $P:Ti(IV)=1.5$ ), в которых катионы сорбированных металлов не достаточно прочно связаны с матрицей сорбента.

Модифицированные сорбенты по сравнению с немодифицированными оксогидроксофосфатными сорбентами титана обладают повышенными значениями константы обмена (табл.1). Модифицирование катионами переходных металлов титанофосфатных сорбентов расширяет возможность их использования в области более низких значений pH раствора, в частности, при сорбции гидролизующихся катионов металлов из растворов с высокими концентрациями электролитов, уменьшающих степень гидратации сорбционного материала.

Большое различие в значениях констант катионного замещения для ионов с различной степенью гидратации определяет возможность эффективного использования сорбентов на основе гидрофосфата титана(IV) для разделения катионов элементов с близкими химическими свойствами в водно-солевых растворах сложного состава.

Проведено физико-химическое обоснование использования такого типа сорбентов для извлечения из водных растворов катионов тяжелых металлов на фоне большого количества легких. С использованием синтезированных сорбентов испытана технология глубокой дезактивации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) транспортных ядерных энергетических установок с повышенным содержанием солей, соответствующих составу морской воды. Исходные ЖРО ( $\gamma$ -активность – 550000 Бк·л<sup>-1</sup>,  $\beta$ -активность – 610000 Бк·л<sup>-1</sup>, соли – 32 г·л<sup>-1</sup>, нефтепродукты – 0.4 г·л<sup>-1</sup>) очищены до санитарных норм. Очищенный раствор содержал:  $\gamma$ -активность – 70 Бк·л<sup>-1</sup>,  $\beta$ -активность – < 0.7 Бк·л<sup>-1</sup>, нефтепродукты – < 0.0001 г·л<sup>-1</sup> (меньше нормы для рыбохозяйственных водоемов). Отработанный сорбент после термической обработки при 400-600°C переходит в кристаллическое состояние, обеспечивая жесткую фиксацию сорбированных катионов в виде соединений, нерастворимых в воде, слабокислых и слабощелочных растворах.

**Таблица 1.** Изменение отношения  $COE_{\text{эксп.}}/COE_{\text{теор.}}$  и  $\lg K_{\text{обм.}}$  от степени гидратации ( $n$ ) сорбентов в хлоридных растворах

Состав сорбента	$-\lg K_{\text{обм.}}$				$COE_{\text{эксп.}}/COE_{\text{теор.}}$
	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	
$TiOHPO_4 \cdot 3.17H_2O$	2.62	2.74	2.85	-	$\approx 1$
$TiOHPO_4 \cdot 1.93H_2O$	2.16	2.31	2.42	-	0.68-0.72
$(Zr_{0.1}Ti)O(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$	1.73	1.80	1.93	1.55	$\approx 1$
$(Zr_{0.1}Ti)O(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.48H_2O$	1.57	1.68	1.82	1.42	0.80-0.82
$(Zr_{0.1}Ti)O(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.05H_2O$	1.39	1.44	1.64	1.27	0.59-0.63
$(Nb_{0.1}Ti)O_{1.2}(OH)_{0.1}(HPO_4) \cdot 2.30H_2O$	1.13	1.21	1.28	1.03	0.97
$(Nb_{0.1}Ti)O_{1.2}(OH)_{0.1}(HPO_4) \cdot 1.86H_2O$	0.98	1.05	1.14	0.88	0.94
$(Nb_{0.1}Ti)O_{1.2}(OH)_{0.1}(HPO_4) \cdot 1.48H_2O$	0.83	0.92	0.99	0.77	0.89

Экспериментально подтверждено, что разработанные сорбенты эффективны для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотно-фосфорнокислых технологических растворов (табл.2). Показана возможность глубокой очистки сточных вод от цветных металлов (табл.3).

**Таблица 2.** Извлечение сорбентами различного состава катионов редкоземельных металлов при их совместном присутствии в растворе (моль·л<sup>-1</sup>): нитрат-ионов – 2.6, фосфат-ионов – 4.9, кальция – 1.2. (Ж:Т=20) (pH=1.5)

Раствор	Сорбент	Содержание в растворе, г·л <sup>-1</sup>				
		CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO
Исходный	–	5.56	2.64	0.13	0.0063	1.8
Маточный	$Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$	1.15	1.14	0.01	0.0001	0.90
Извлечение из раствора, %		79.3	56.8	92.3	98.4	50
Маточный	$TiO(OH)_{0.24}(HPO_4)_{0.88} \cdot 1.89H_2O$	5.45	2.64	0.08	0.003	0.92
Извлечение из раствора, %		2.0	–	38.5	52.4	48.9

**Таблица 3.** Коэффициент распределения ( $K_d$ ) катионов меди и никеля при их извлечении из стоков сорбентами различного состава (pH=3.8-4.0, Ж:Т=100)

Сорбент	$K_d, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$	24900	12700
$\text{TiO}(\text{OH})_0$ $_{.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$	12400	502

Таким образом, гидратированные гидрофосфаты титана(IV) могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов для очистки технологических растворов сложного солевого состава: при дезактивации жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации ядерных энергетических установок; реабилитации загрязненных радионуклидами грунтов; выделении редкоземельных элементов из технологических растворов и цветных металлов из стоков. Модифицирование оксогидрофосфатов титана(IV) катионами переходных металлов, отличающихся от титана(IV) по электроотрицательности, позволяет управлять сорбционными свойствами синтезируемых ионообменников.

В настоящее время наиболее трудными для переработки остаются кубовые остатки атомных электростанций России и ряда других стран – высокосолевыми растворами, содержащими анионы борной кислоты и органических комплексонов, продукты деления, радионуклиды коррозионного происхождения и вещества, используемые для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования [3-6].

В жидких радиоактивных отходах, содержащих органические комплексоны (например анионы этилендиаминтетрауксусной, лимонной и щавелевой кислот [4]), органические лиганды образуют с кобальтом(II) устойчивые в широком диапазоне pH комплексные соединения [7, 8], что не позволяет извлекать радионуклиды кобальта традиционными (сорбционными или осадительными) методами.

Для переработки такого вида жидких радиоактивных отходов используют методы окислительного разрушения органических комплексных соединений: озонирование, автоклавное окисление в присутствии пероксида водорода и другие, после чего удаление кобальта известными методами становится возможным [5, 9, 10]. В качестве окислителей используют, например, перманганат калия, пероксид водорода, озон [3, 6, 9, 10]. Однако эти методы дороги.

Их затратность связана с тем, что для разрушения комплексов необходимо практически полное окисление органических лигандов, поскольку даже ничтожное количество последних достаточно для удержания в химически связанном состоянии радионуклидов кобальта. Достичь необходимой полноты окисления органических комплексонов трудно, особенно при использовании гетерогенного процесса озонирования, поскольку по мере уменьшения содержания комплексообразователей в растворе значительно снижается скорость окисления. Это определяет высокий расход окислителей, длительность проведения процесса и большой расход энергии. При использовании автоклавных методов окисления возникают дополнительные проблемы обеспечения безопасности.

С целью повышения эффективности и удешевления технологии переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих радионуклиды кобальта, цезия и органические комплексоны в виде щавелевой, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислоты, авторами предложены технологические решения дезактивации ЖРО без предварительного окисления органики.

Извлечение  $^{60}\text{Co}$  из растворов, содержащих органические лиганды, основано на введении в исходный радиоактивный раствор декомплексующего кобальт реагента при обеспечении заданной величины pH раствора с последующим выводом радионуклидов кобальта и цезия из раствора на коллекторе (осадителе). Последующая доочистка маточного раствора проводится до достижения необходимого остаточного содержания радионуклидов в очищаемых жидких отходах.

В качестве декомплексующего кобальт реагента предложено использовать соединения железа(III).

Устойчивость кобальта в растворе определяется, прежде всего, его взаимодействием с этилендиаминтетраацетатными лигандами, поскольку эти комплексы наиболее устойчивы по сравнению с оксалатными или цитратными [7, 8]. В то же время сопоставление констант устойчивости комплексов катионов различных металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой показывает (табл.4), что комплекс, образуемый катионом  $\text{Fe}^{3+}$ , значительно устойчивее, чем комплекс, образуемый  $\text{Co}^{2+}$ .

**Таблица 4.** Значения логарифма константы устойчивости ( $\lg K$ ) комплексов катионов некоторых металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [7]

Катион	$\lg K$	Катион	$\lg K$
$\text{Co}^{2+}$	16.31	$\text{Fe}^{3+}$	25.10
$\text{Ni}^{2+}$	18.62	$\text{Y}^{3+}$	15.50
$\text{Cu}^{2+}$	18.80	$\text{La}^{3+}$	18.09
$\text{Fe}^{2+}$	14.33	$\text{Sc}^{3+}$	23.10
$\text{Pb}^{2+}$	18.04	$\text{In}^{3+}$	24.90
$\text{Al}^{3+}$	16.13	$\text{Th}^{4+}$	23.20

Существенное различие в константах устойчивости комплексов органических лигандов с Co(II) и Fe(III) обеспечивает катионный обмен Co(II) на Fe(III).

Установлено, что, несмотря на существенное различие в константах устойчивости комплексов с  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , для протекания конкурентного катионного замещения Co(II) на Fe(III) в органических комплексах при температуре 20°C требуется значительное время, что обусловлено большим абсолютным значением константы устойчивости комплекса кобальта(II) с ЭДТА ( $K=2.04 \cdot 10^{16}$ ). Так, выдерживание раствора в течение 3 сут обеспечивает извлечение кобальта лишь наполовину. При выдерживании раствора более длительное время (10 сут) степень извлечения кобальта возрастает до 71.6%. Эффективность протекания процесса конкурентного замещения может быть повышена при нагревании дезактивируемого раствора.

Авторами найдены технические решения, обеспечивающие дезактивацию высокосолевых жидких радиоактивных растворов, содержащих органические комплексоны, без окисления последних [11, 12]. Согласно разработанному подходу при обработке радиоактивного раствора вначале в него вводят азотную кислоту. Поскольку высокие концентрации борат-ионов ограничивают растворимость солей железа, а повышенные значения pH приводят к гидролизу его катионов, подкисление раствора проводят с целью создания условий, обеспечивающих наибольшую устойчивость комплексов железа(III) с органическими лигандами. Эти условия определяются значением pH 3.0-3.5. Значение pH раствора может регулироваться дополнительным введением в раствор серной или соляной кислоты. Обработку радиоактивного раствора ведут при 70-80°C. Затем вводят восстанавливающий реагент в виде хлорида или сульфата железа(II) в количестве 0.5-2.0 г/л Fe(II) с восстановлением кобальта(III) до кобальта(II) и декомплексацией последнего в растворе соединениями железа(III). Раствор соли, содержащей катионы железа(III), вводят в количестве, обеспечивающем превышение концентрации Fe(III) над концентрацией органических комплексонов.

Полученный раствор выдерживают в течение 2-6 ч, вводят осадитель в виде сульфида натрия при величине pH 4-6 с образованием основного коллективного осадка сульфида железа, содержащего радионуклиды кобальта и цезия. Осадок отделяют от маточного раствора, содержащего органический комплексообразователь и остаточное количество радионуклидов кобальта и цезия. Маточный раствор подвергают циклу доочистки путем добавления в раствор азотной, серной или соляной кислоты до обеспечения pH 3.0-3.5, введения соединений железа(II) и железа(III) в суммарном количестве 0.01-0.04 моль/л в пересчете на железо, выдержки маточного раствора в течение 2-6 ч и введения в него сульфида натрия при величине pH 4-6 с образованием дополнительного коллективного осадка сульфида железа, содержащего радионуклиды кобальта и цезия, и доочищенного маточного раствора. Разработанный подход позволяет снизить активность дезактивируемых растворов до уровня, соответствующего санитарным нормам. Способ обеспечивает снижение количества используемых реагентов и минимальную по отношению к очищаемому раствору массу подлежащего захоронению радиоактивного осадка. Все это повышает технологичность способа при обработке сложных по составу радиоактивных растворов.

После замещения железом(III) не связанный с органическими лигандами Co(II) на стадии доочистки может быть выделен из раствора также методом сорбции. В качестве сорбента предложено использовать разработанные авторами иониты на основе оксогидроксофосфатов титана(IV), обладающие высокими сорбционными характеристиками, которые совместно с  $^{60}\text{Co}$  сорбируют радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и ряд других радионуклидов. Последующая термическая обработка отработанных оксогидроксофосфатотитановых матриц позволяет надежно удерживать радионуклиды при длительном хранении.

Разработанный способ обеспечивает:

- эффективную дезактивацию ЖРО, содержащих органические комплексоны, без их предварительного окисления;
- значительное снижение энергозатрат;
- использование дешевых легкодоступных материалов (реагентов);
- одновременное с радионуклидами кобальта удаление радионуклидов цезия (более чем на 98%), позволяющее значительно уменьшить расход используемых для этого сорбентов;
- простоту аппаратного оформления процесса (используется стандартное химическое оборудование);
- исключение необходимости в дорогостоящем окислительном оборудовании: генераторы озона, оборудование по подготовке кислорода, автоклавы и т.д.);
- отсутствие образования химически агрессивных газообразных веществ;
- проведение процесса при атмосферном давлении и температуре 70-80°C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России № НШ 487.2014.3.

## Литература

1. Очистка водно-солевых растворов от радионуклидов фосфатами титана(IV) и циркония(IV) / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Х.Б. Авсарагов, Н.А. Мельник, В.В. Владимирова, В.Т. Калинин // Атомная энергия. 2002. Т. 92, № 2. С. 118-123.



2. Дезактивация жидких радиоактивных отходов с повышенным содержанием / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Х.Б. Авсарагов, В.Т. Калинин // Инновационный потенциал Кольской науки. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 160-166.
3. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
4. Малоотходная технология химической дезактивации первых контуров энергетических установок с водным теплоносителем с использованием ионообменных методов очистки дезактивирующих растворов / Л.Н. Москвин, В.В. Кривобоков, А.К. Андрианов, А.А. Ефимов // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 6. С. 491-496.
5. Применение проточной гидротермальной технологии переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов атомных станций / В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, А.В. Войт и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 5. С. 307-314.
6. Савкин А.Е. Разработка и испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 470-473.
7. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование // Комплексометрия. Теоретические основы и практическое применение: пер. с нем. М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. литературы, 1958. С. 4-155.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Альянс, 2007. 448 с.
9. Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС / В.В. Омельчук, М.Р. Стахив, А.Е. Савкин, Д.А. Федоров, В.И. Корнев // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С.34-37.
10. Окислительное разложение ЭДТА в водных растворах при действии УФ-излучения / А.Ф. Селиверстов, Б.Г. Ершов, Ю.О. Лагунова и др. // Радиохимия. 2008. Т.50, № 1. С. 62-65.
11. Пат. 2465664 Рос. Федерация, МПК G21F 9/04 (2006.01). Способ обработки радиоактивного раствора / Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011133483/07; заявл. 09.08.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
12. Пат. 2514823 Рос. Федерация, G21F 9/06 (2006.01). Способ обработки радиоактивного раствора / Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Маракулин И.В., Аvezнязов С.Р., Петров А.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011133483/07; заявл. 23.10.2012; опубл. 10.05.2014, Бюл. № 13.

#### **Сведения об авторах**

##### **Иваненко Владимир Иванович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

##### **Корнейков Роман Иванович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, korneikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Локшин Эфроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Петров Александр Михайлович,**

Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Кольская атомная станция», г.Полярные Зори, Россия, PetrovAM@kolatom.murmansk.ru

##### **Ivanenko Vladimir Ivanovich,**

Dr.Sc (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

##### **Korneikov Roman Ivanovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, korneikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Petrov Alexander Mikhailovich,**

Kola Nuclear Power Plant, Polarnye Zori, Russia, PetrovAM@kolatom.murmansk.ru

## МЕХАНОАКТИВАЦИЯ СМЕСЕЙ ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦИРКОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.М. Калинин, К.В. Балякин, Е.В. Калинин*

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

### Аннотация

На примере образования цирконата стронция рассмотрены процессы, протекающие при механоактивации смесей ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) и последующем их нагревании. Определены режимы механоактивации и прокаливания механоактивированных смесей для получения нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария.

### Ключевые слова:

*механоактивация, синтез, нанокристаллические цирконаты, щелочноземельные металлы.*

## MECHANICAL ACTIVATION OF ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) MIXTURES AND ITS INFLUENCE ON THE SOLID STATE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE ALKALINE-EARTH METAL ZIRCONATES

*A.M. Kalinkin, K.V. Balyakin, E.V. Kalinkina*

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

### Abstract

Processes occurring in the course of mechanical activation of ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) mixtures and their subsequent annealing have been considered by the example of strontium zirconate formation. Mechanical activation and annealing of mechanically activated mixtures modes have been determined in order to obtain nanocrystalline calcium, strontium and barium zirconates.

### Keywords:

*mechanical activation, synthesis, nanocrystalline zirconates, alkaline-earth metals.*

### Введение

Цирконаты щелочноземельных (ЩЗМ) металлов  $MZrO_3$  ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) стехиометрического состава и модифицированные различными добавками являются важной группой соединений, которые используются для получения теплозащитных покрытий, катализаторов, а также как основа керамических материалов для конденсаторов, чувствительных газовых сенсоров и других высокотехнологичных устройств [1, 2]. Твердофазный синтез цирконатов ЩЗМ проводят прокаливанием смеси соответствующего карбоната (или оксида) ЩЗМ и диоксида циркония при высоких температурах (1200-1500°C), при этом не обеспечивается получение наноструктурированного цирконата. Применение механоактивации (МА), в принципе, позволяет не только повышать скорость протекания реакций при последующем нагревании смеси исходных веществ, но и получать продукты синтеза в нанокристаллическом состоянии, что соответствует требованиям технологии современных керамических материалов.

В данной работе на примере синтеза  $SrZrO_3$  исследованы процессы, протекающие при МА реакционных смесей ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) и последующем их отжиге. С применением полученных ранее кинетических данных по синтезу цирконатов кальция, стронция и бария [3-5] определены режимы МА и прокаливания механоактивированных смесей для получения нанокристаллических цирконатов ЩЗМ.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовали диоксид циркония моноклинной модификации «хч» и карбонаты кальция, стронция и бария «чда». Исходную смесь, содержащую  $ZrO_2$  и карбонаты ЩЗМ с мольным отношением 1:1, готовили смешением рассчитанных навесок реагентов в механической ступке Fritsch Pulverisette 2 в течение 4 ч. МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [6] при центробежном факторе 40 g. В барабан помещали 200 г стальных шаров диаметром 8 мм и 10 г образца. После каждых 2 мин МА мельницу выключали и загрузку принудительно перемешивали. Для минимизации намола (тонкодисперсного железа за счет самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров по методике [7]. Нагрев смесей ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) выполнялся в электропечи SNOL 6.7/1300 в воздушной среде.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась с шагом  $0.02^\circ(2\theta)$ , время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II

2300 (Micromeritics). Для получения ПЭМ-изображений использовали просвечивающий микроскоп JEM-2100F Jeol (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед исследованием образцы диспергировали в спирте в ультразвуковой ванне в течение 5-10 мин.

### Результаты и их обсуждение

Данные термического анализа для механоактивированной в течение 10 мин и исходной смесей ( $\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$ ) представлены на рис.1. Вследствие поглощения атмосферной влаги при МА общая убыль массы при нагреве механоактивированного образца до  $1200^\circ\text{C}$  на 1.4% превышает аналогичную величину для исходной смеси (рис.1а). Для исходной смеси удаление  $\text{CO}_2$  происходит за одну ступень (рис.1а), которой отвечает пик при  $1030^\circ\text{C}$  на кривой ДТГ (рис.1б). В случае МА-смеси углекислый газ удаляется в два этапа. На первой ступени (показана стрелкой на рис.1а) удаляется меньшая часть диоксида углерода (убыль массы – 1.1%). На кривой ДТГ ей соответствует небольшой пик при  $706^\circ\text{C}$  (рис.1б). Основная часть карбоната стронция в механоактивированном образце реагирует с  $\text{ZrO}_2$  в области  $850\text{-}1050^\circ\text{C}$ . По-видимому, на первом этапе удаления  $\text{CO}_2$  с диоксидом циркония взаимодействуют более реакционно способные тонкие частицы  $\text{SrCO}_3$ , с повышением температуры начинают взаимодействовать более крупные частицы. Максимум основного пика удаления  $\text{CO}_2$  механоактивированного образца на кривой ДТГ смещен на 10 градусов в низкотемпературную область по сравнению с пиком исходной смеси (рис.1б), что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции разложения карбоната стронция в первом случае.

На рис.1в показаны кривые ДТА исходной и механоактивированной смесей. Эндопик при  $943^\circ\text{C}$  отвечает полиморфному превращению карбоната стронция из ромбической модификации в гексагональную. Его положение в результате МА практически не меняется.

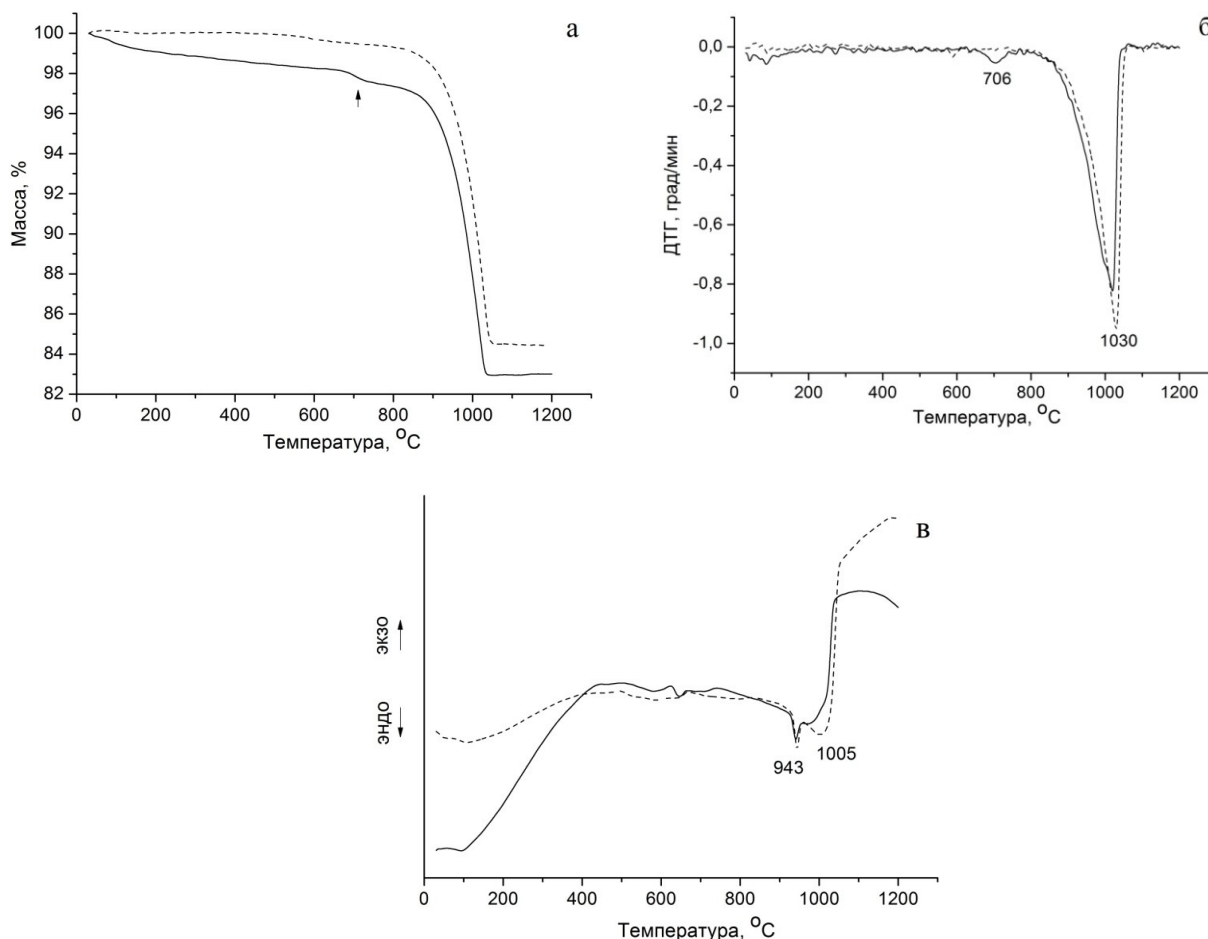


Рис.1. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) для смесей ( $\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$ ). Пунктир – исходная смесь, сплошные линии – смесь после 10 мин МА

Второй основной эндопик (для исходной смеси он имеет максимум при  $1005^\circ\text{C}$ ) соответствует диссоциации карбоната стронция. Смещение второго эндопика для механоактивированной смеси в область пониженных температур подтверждает ускорение реакции синтеза цирконата стронция вследствие накопления избыточной энергии при механической обработке в планетарной мельнице.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис.2) МА смеси ( $\text{SrCO}_3+\text{ZrO}_2$ ) приводит к заметному снижению интенсивностей пиков в рентгенограммах и их уширению, что свидетельствует об уменьшении

размеров микрокристаллитов и структурных нарушениях. Эти процессы более выражены для менее твердого карбоната стронция (твердость по шкале Мооса 3.5) по сравнению с диоксидом циркония (твердость 6.5). Следует отметить, что в согласии с термодинамической оценкой [4] рефлексов SrZrO<sub>3</sub> и других новых фаз в рентгенограмме механоактивированной смеси не обнаружено (рис.2).

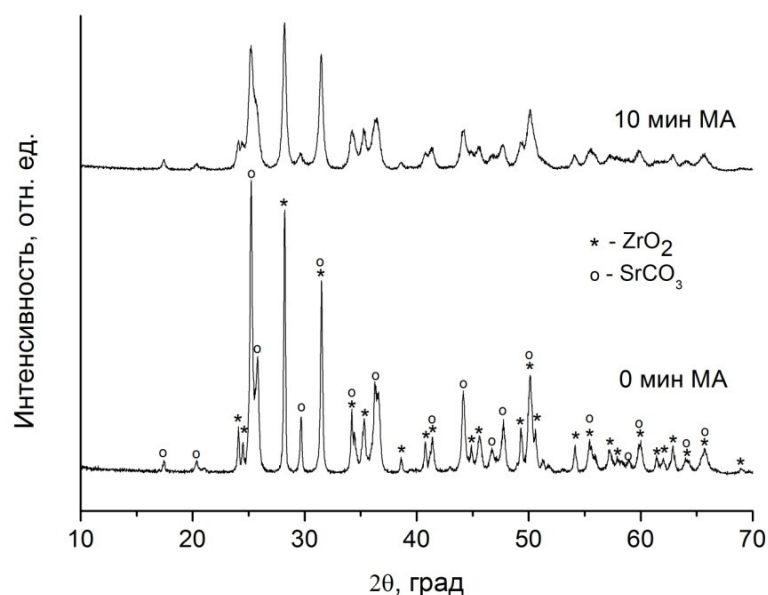


Рис.2. Рентгенограммы исходной и механоактивированной в течение 10 мин смеси (SrCO<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>)

Под влиянием интенсивных механических воздействий в мельнице по данным химического анализа происходит лишь незначительное взаимодействие реагентов с образованием SrZrO<sub>3</sub>. После 2, 6 и 10 мин совместной МА степень образования цирконата стронция (в долях единицы) составила 0.009, 0.012 и 0.014 соответственно. Аналогичные закономерности характерны для процессов, протекающих в ходе МА реагентов и последующем нагревании при твердофазном синтезе цирконатов кальция и бария.

Представленные данные и проведенные кинетические исследования [3-5] свидетельствуют о том, что МА смесей (MCO<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>) (M – Ca, Sr, Ba) заметно повышает скорость протекания реакций синтеза при последующем нагревании. На основе этих результатов были определены условия получения нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария с размером кристаллитов в диапазоне 30-100 нм (табл.).

Для синтеза нанокристаллических цирконатов ЦЗМ использовали два образца диоксида циркония с удельной поверхностью 0.79 и 9.8 м<sup>2</sup>/г. Размер кристаллитов (*D<sub>XRD</sub>*) определялся по методу Вильямсона – Холла. По данным РФА (не приведены), все синтезированные нанокристаллические образцы являлись 100% цирконатами ЦЗМ.

Условия получения нанокристаллических цирконатов кальция, стронция и бария.

Состав	<i>S<sub>уд</sub></i> (ZrO <sub>2</sub> ) исх., м <sup>2</sup> /г	Условия прокаливания		<i>D<sub>XRD</sub></i> (MZrO <sub>3</sub> ), нм
		температура, °С	время	
CaZrO <sub>3</sub>	9.8	950	20 мин	50±5
CaZrO <sub>3</sub>	9.8	950	3 ч	285±30
SrZrO <sub>3</sub>	9.8	950	6 ч	40±7
SrZrO <sub>3</sub>	9.8	1000	1 ч	33±5
SrZrO <sub>3</sub>	9.8	1100	1 ч	66±9
SrZrO <sub>3</sub>	0.79	1050	5 ч	52±1
BaZrO <sub>3</sub>	9.8	1100	1 ч	49±14
BaZrO <sub>3</sub>	9.8	1200	1 ч	64±13
BaZrO <sub>3</sub>	9.8	1300	1 ч	101±29
BaZrO <sub>3</sub>	0.79	1050	5 ч	54±10
BaZrO <sub>3</sub>	0.79	1100	1 ч	66±21

Примечание. Время предварительной МА – 10 мин.

На рисунке 3 представлено ПЭМ-изображение цирконата бария, полученного прокаливанием при 1200°С в течение 1 ч механоактивированной смеси (BaCO<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>) (время МА – 10 мин). Как следует из рис.3, данные просвечивающей электронной микроскопии хорошо согласуются со средним размером кристаллитов этого образца, определенным по методу Вильямсона – Холла: *D<sub>XRD</sub>*=64±13 нм (табл.).

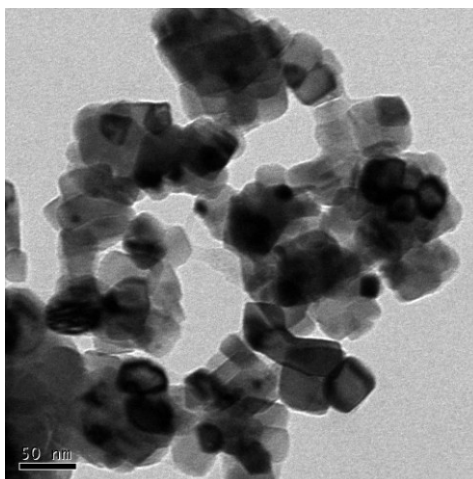


Рис.3. ПЭМ-изображение  $BaZrO_3$ , полученного прокаливанием при  $1200^\circ C$  механоактивированной в течение 10 мин смеси ( $BaCO_3+ZrO_2$ ). Продолжительность прокаливания – 1 ч

### Заключение

Показано, что предварительная МА смесей ( $MCO_3+ZrO_2$ ) ( $M - Ca, Sr, Ba$ ) существенно ускоряет синтез цирконатов ЩЗМ при последующем нагревании. Высокая степень дисперсности и гомогенности смеси реагентов в сочетании с накоплением ими структурных дефектов в результате интенсивной механической обработки не только интенсифицирует взаимодействие при последующем прокаливании, но и создает благоприятные условия для формирования продукта реакции в наноразмерной форме. Снижение температуры и продолжительности нагревания за счет МА препятствует укрупнению и кристаллизации частиц цирконатов кальция, стронция и бария, обеспечивая полноту проведения реакции при сохранении наноструктуры продукта синтеза.

Авторы благодарят В.Н. Неведомского за помощь в получении изображений методом просвечивающей электронной микроскопии.

### Литература

1. Sharma, A.D., Sinha M.M. Lattice dynamics of protonic conductors  $AZrO_3$  ( $A = Ba, Sr \& Pb$ ). A comparative study // *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 685. P. 191-194.
2. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline  $CaZrO_3$  ceramics / C.S. Prasanth, N. P. Kumar, Pazhani R., S. Solomon, J.K. Thomas // *J. Alloys. Comp.* 2008. Vol. 464, № 1-2. P. 306-309.
3. Калинин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В. Кинетика двухстадийного механохимического синтеза цирконата кальция в системе  $CaCO_3-ZrO_2$  // *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83, № 8. С. 1247-1257.
4. Калинин, А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В. Влияние механической активации на кинетические закономерности образования  $SrZrO_3$  // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84, № 11. С. 1761-1766.
5. Калинин, А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В. Влияние механической активации на кинетические закономерности образования  $BaZrO_3$  // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84, № 12. С. 1969-1974.
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
7. А.с. 1375328 СССР, МКИ<sup>4</sup> B02C 17/08. Способ обработки диэлектрических материалов / Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.; Новосибирский государственный университет им. Ленинского комсомола, Ин-т химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР. № 4066543/31-33; заявл. 05.05.1986; опубл. 23.02.1988, Бюл. № 7.

### Сведения об авторах

#### Калинкин Александр Михайлович,

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

#### Балякин Константин Викторович,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, cv51@mail.ru

#### Калинкина Елена Владимировна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

#### Kalinkin Alexander Mikhailovich,

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

**Balyakin Konstantin Viktorovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, cv51@mail.ru

**Kalinkina Elena Vladimirovna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.883:543.456:539.211

## **ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ**

**А.Н. Кокатев<sup>1</sup>, А.А. Гилев<sup>1</sup>, В.М. Орлов<sup>2</sup>, М.В. Крыжанов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### **Аннотация**

Приводятся результаты изучения особенностей морфологии поверхности магнетиермических танталовых порошков методом атомно-силовой микроскопии. Исследовали магнетиермические танталовые порошки с удельной поверхностью 18.9 и 54 м<sup>2</sup>/г. С использованием метода атомно-силовой микроскопии получены изображения участков поверхности танталовых порошков при различных размерах области сканирования. Анализ изображений позволил установить, что исследованные порошки характеризуются практически одинаковыми размерами отдельных фрагментов поверхности частиц ~(30-60) нм и ее шероховатостью. Подтверждено, что удельная поверхность порошков, полученных магнетиермическим восстановлением оксидных соединений тантала, определяется их внутренней пористой структурой. Особенностью применения метода атомно-силовой микроскопии является использование полуконтактной методики, а также малых скоростей и областей сканирования.

### **Ключевые слова:**

*тантал, порошок, магнетиермический, пористый, удельная поверхность, атомно-силовая микроскопия, структура.*

## **ATOMIC FORCE MICROSCOPY INVESTIGATION OF MAGNESIOTHERMIC TANTALUM POWDERS SURFACE MORPHOLOGY**

**A.N. Kokatev<sup>1</sup>, A.A. Gilev<sup>1</sup>, V.M. Orlov<sup>2</sup>, M.V. Kryzhanov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

<sup>2</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### **Abstract**

Surface morphology characteristics of magnesiothermic tantalum powders have been studied by means of atomic force microscopy (AFM). Specific surfaces of studied tantalum powders are 18.9 and 54 м<sup>2</sup>/g. AFM images of tantalum powders particles surface are obtained for different size of scanning area. Image analysis revealed that the investigated powders have the same roughness value and size of separate fragments composing the surfaces particles ~(30-60) nm. It has been confirmed that specific surface of the powders produced by reduction of magnesiothermic tantalum oxide compounds is determined by their inner porous structure. Specific features of AFM applied to the research object are semicontact techniques and small speeds and areas of scanning.

### **Keywords:**

*tantalum, powder, magnesiothermic, porous, specific surface area, atomic force microscopy, structure.*

Магнетиермическое восстановление оксидных соединений тантала является перспективным способом получения порошков тантала с большой удельной поверхностью. При этом, если при восстановлении парами магния пентаоксида тантала получают порошок с удельной поверхностью до 15 м<sup>2</sup>/г [1], то при использовании в качестве прекурсора танталата магния состава Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> удельная поверхность может быть увеличена до 60 м<sup>2</sup>/г [2]. Особенностью магнетиермических порошков является их мезопористая структура [2, 3]. Основной рост поверхности достигается за счет увеличения количества мезопор размером менее 10 нм. Разрешение растрового электронного микроскопа не позволяет наблюдать поры такого размера.

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) обладает высоким пространственным разрешением до 1 нм, не требует специальной подготовки исследуемых объектов и позволяет получать 3D-изображения их

поверхности, поэтому достаточно широко применяется для анализа структуры различных материалов в нанометровом масштабе, дополняя методы электронной микроскопии.

В настоящей работе впервые приводятся результаты изучения особенностей морфологии поверхности магнетермических танталовых порошков методом АСМ. Исследование морфологических особенностей поверхности магнетермических танталовых порошков интересно как с фундаментальной точки зрения изучения наноструктурированных материалов, так и с точки зрения их применения для создания функциональных материалов с улучшенными характеристиками.

Изучение морфоструктуры образцов проводилось с помощью экспериментально подобранной АСМ-методики на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер некст». Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялся с помощью пакета программ Image Analysis. Для получения количественной информации из АСМ-изображений использовались различные методы анализа, с помощью которых были определены размеры наблюдаемых объектов, а также рассчитаны такие параметры шероховатости поверхности, как  $R_a$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины и  $l_0$  – отношение длины профиля к базовой длине.

Экспериментально установлено, что АСМ-исследования строения танталовых порошков оптимально проводить с использованием полуконтактной методики, зондов NSG01, а также малых скоростей ( $\leq 0.5$  Гц) и областей сканирования ( $\leq 25$  мкм<sup>2</sup>). Для проведения исследований танталовые порошки насыпались тонким слоем на поверхность двухстороннего скотча, прикрепленного к металлическому столику прибора.

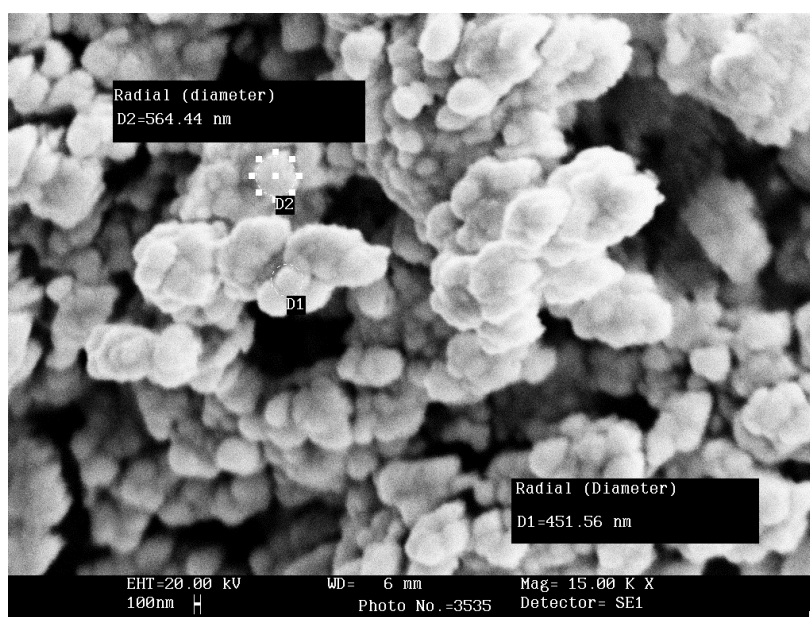
Объектом исследования являлись два магнетермических танталовых порошка с различной удельной поверхностью. Порошок А с удельной поверхностью 18.9 м<sup>2</sup>/г получен восстановлением парами магния в вакууме при температуре 800°С в течение 2 ч прекурсора, представляющего собой смесь соединений Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в соотношении 45:45:10 об. %. Порошок Б с удельной поверхностью 54 м<sup>2</sup>/г получен восстановлением танталата магния состава Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> парами магния при температуре 830°С и остаточном давлении аргона в реакторе 15 кПа в течение 4 ч. Характеристики пористой структуры порошков по данным измерений методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020 представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры порошков

Порошок	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$L$ , нм	$S_{<10}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{<10}/S$ , %	$D$ , нм
А	18.9	0.1	20	7	37	19
Б	54	0.11	8	40	74	6.7

**Примечание.**  $S$  – удельная поверхность порошка;  $V_p$  – объем пор;  $L$  – средний размер пор;  $S_{<10}$  – поверхность пор размером менее 10 нм;  $S_{<10}/S$  – доля поверхности пор размером менее 10 нм;  $D$  – расчетный диаметр частиц.

СЭМ-изображение порошка типа Б (рис.1) свидетельствует, что размер структурных единиц частицы около 500 нм. При этом расчетный, исходя из величины удельной поверхности порошка, диаметр частиц – 6-7 нм. То есть основная часть поверхности порошка обеспечивается внутренними порами. К сожалению, возможности микроскопа и особенности поверхности тантала, на которой всегда присутствует оксидная пленка Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, накапливающая заряд, рассеивающий электронный луч, не позволяют визуально наблюдать нанопористую структуру порошка.



**Рис.1.** СЭМ-изображение частиц порошка тантала с удельной поверхностью 48 м<sup>2</sup>/г

Более тонкое исследование поверхности методом АСМ показало, что для рассматриваемых танталовых порошков характерна структурная иерархия. Так, на АСМ-изображениях образцов порошка Б наблюдаются объекты размером  $D \sim (300-800)$  нм, состоящие из фрагментов с размерами в диапазоне  $d_{ч} \sim (130-160)$  нм (рис.2а).

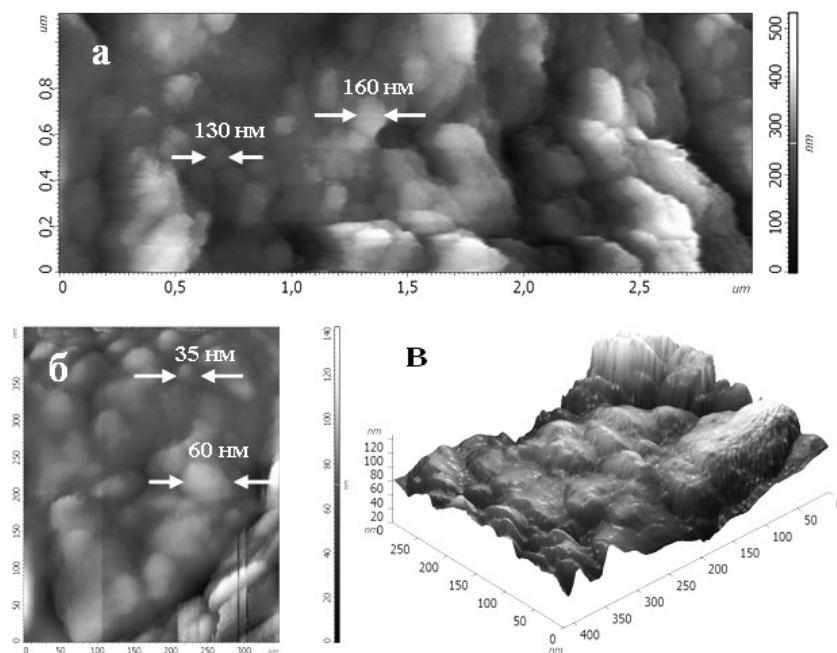


Рис.2. АСМ-изображения участка поверхности порошка Б, полученные при различных размерах области сканирования (а, б), а также 3D-изображение участка поверхности (в)

Более детальный анализ (рис.2б) позволил установить, что наблюдаемые фрагменты, в свою очередь, состоят из более мелких порошинок размером  $d_n \sim (30-60)$  нм.

На поверхности частиц порошка А также наблюдаются объекты размером  $D \sim (600-1000)$  нм, которые представляют собой совокупность фрагментов размером  $d_{ч} \sim (100-160)$  нм (рис.3а), состоящих из более мелких размером  $d_n \sim (40-60)$  нм (рис.3б).

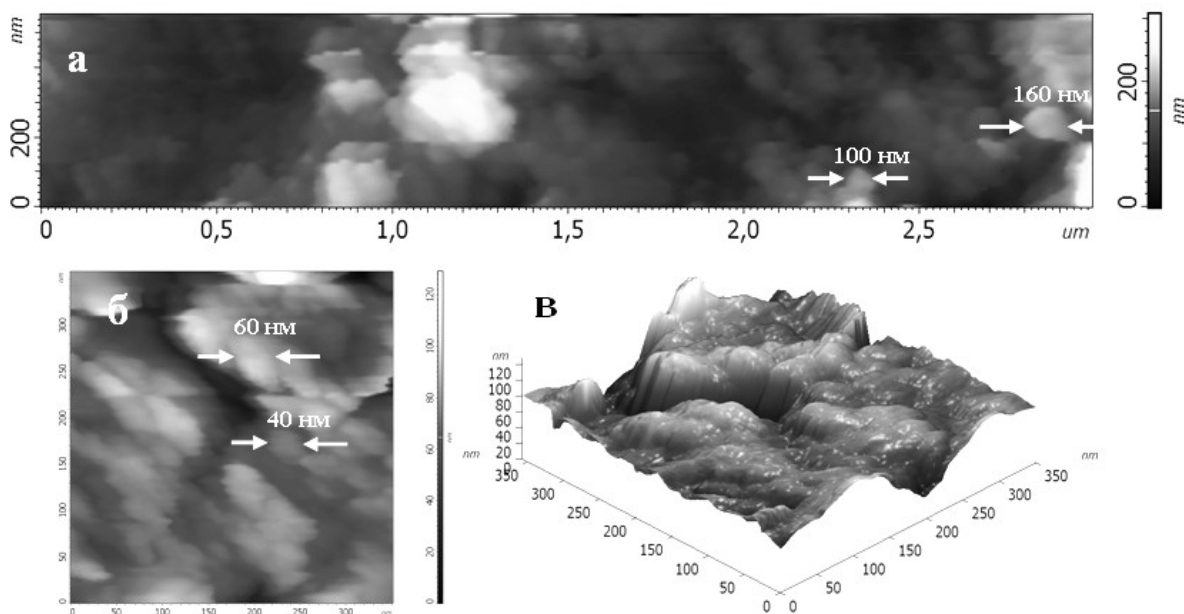


Рис.3. АСМ-изображения участка поверхности порошка А, полученные при различных размерах области сканирования (а, б), а также 3D-изображение участка поверхности (в)

Количественный анализ АСМ-изображений поверхности исследованных танталовых порошков (табл.2) показал, что она характеризуется шероховатостью ( $R_a$ ), меняющейся в достаточно широких пределах, что свидетельствует о развитом рельефе поверхности.



**Таблица 2.** Размерные параметры и параметры шероховатости исследованных танталовых порошков

Тип порошка	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Номер изображения	$R_a$ , нм	$\ell_0$ , нм	$D$ , нм	$d_{д.}$ , нм	$d_{н.}$ , нм
Б	54	2а	52±11	1.5±0.1	300-800	120±24	43±10
		2б	11±5	1.20±0.03			
А	18.9	3а	58±25	1.6±0.4	600-1000	128±27	41±5
		3б	8±4	1.2±0.1			

Таким образом, установлено, что оба порошка характеризуются практически одинаковыми размерами (30-60) нм отдельных фрагментов поверхности частиц и ее шероховатостью. Это еще раз подтверждает, что удельная поверхность порошков, полученных магнетермическим восстановлением оксидных соединений тантала, определяется их внутренней пористой структурой. Метод полуконтактной АСМ применим для исследования и расчета комплекса характеристик поверхности порошковых материалов, но требует особого методического подхода ввиду: а) – сложной и сильно развитой структуры поверхности; б) – активного взаимодействия отдельных частиц порошка друг с другом и с зондом.

Работа выполнена при поддержке программы стратегического развития ПетрГУ на 2012-2016 гг.

#### Литература

1. Пат. 2397843 Рос. Федерация, МПК В22F9/22 1/02 С22В34/24 (2006.01). Способ получения ниобиевых и танталовых порошков / Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Саго Н.; Х.К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE), Х.К. Штарк Лтд. (JP). № 2006141282/02; заявл. 09.04.2005; публ. 27.08.2010, Бюл. 24.
2. Орлов, В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.
3. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93-97.

#### Сведения об авторах

##### **Кокатев Александр Николаевич,**

к.т.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nelan-oksid@bk.ru

##### **Гилев Алексей Александрович,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, 79210145690@yandex.ru

##### **Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Крыжанов Михаил Валентинович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kokatev Aleksandr Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oksid@bk.ru

##### **Gilev Aleksey Aleksandrovich,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, 79210145690@yandex.ru

##### **Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kryzhanov Michail Valentinovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

УДК 539.216:539.232

## ВЛИЯНИЕ АНОДИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

**А.Н. Кокатев<sup>1</sup>, К.В. Степанова<sup>1</sup>, Н.М. Яковлева<sup>1</sup>, А.И. Шелухина<sup>2</sup>, В.Е. Толстик<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

#### Аннотация

Методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучены образцы пористых порошковых материалов (ППМ) из губчатого порошка титана марки ТПП, полученные традиционной технологией прессования стальными пуансонами до и после анодирования при различных условиях процесса. Показано, что

в результате анодирования в водном фторсодержащем электролите 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.15% HF на поверхности ППМ происходит формирование самоорганизованной нанопористой анодно-оксидной пленки с диаметром пор в диапазоне от 25 до 60 нм. Установлена перспективность применения метода полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования и анализа структуры нанопористых анодно-оксидных пленок (АОП) на губчатом Ti. Проведено сравнение результатов, полученных методом АСМ, с данными СЭМ.

**Ключевые слова:**

*титан, губчатый, оксидные покрытия, анодирование, нанопористый, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, морфология поверхности.*

## **ANODIZING INFLUENCE ON SURFACE MORPHOLOGY OF SPONGE POWDER TITANIUM**

**A.N. Kokatev<sup>1</sup>, K.V. Stepanova<sup>1</sup>, N.M. Iakovleva<sup>1</sup>, A.I. Sheluhina<sup>2</sup>, V.E. Tolstik<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

<sup>2</sup>*Powder Metallurgy Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract**

The surface structure of sponge powder Ti samples produced by traditional technology of steel punches pressing have been studied before and after anodizing. It has been shown that after anodizing in aqueous fluoride-containing electrolyte 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.15% HF the self-organized nanoporous anodic oxide films are formed on their surface. The pore size is from 25 up to 60 nm. On the basis of AFM and SEM analysis it is possible to conclude that the technique of semi contact AFM is applicable to study the surface structure of nanoporous anodic oxide films (AOF) formed on the sponge Ti. The results obtained by AFM correspond to the SEM data.

**Keywords:**

*titanium, sponge, oxide coatings, anodizing, nanoporous, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, surface morphology.*

Пористые порошковые материалы из губчатых порошков Ti, получаемые методами обработки давлением и спеканием, обладают комплексом уникальных физических, физико-химических и биохимических свойств, среди которых бактерицидный эффект, биоцидное действие на микроорганизмы и простейшие в водных средах, остеointegrация с костной тканью и другие. Эти свойства выделяют их как среди пористых порошковых материалов других металлов, так и порошков Ti аналогичного химического состава со сферической формой частиц. Такие особенности свойств материалов из губчатых порошков Ti определяются структурой поверхности частиц порошка и, соответственно, поверхности пор ППМ из этих частиц [1].

Перспективным методом повышения удельной поверхности ряда металлов, таких как Al, Ti, Nb, Ta и некоторых других, является электрохимическое оксидирование или анодирование (т.е. анодная поляризация в растворах электролитов), приводящее к формированию оксидных пленок с системой регулярно расположенных пор/трубок наноразмерного диаметра. АОП с уникальным самоорганизованным пористым или трубчатым строением входят в широко изучаемую группу наноструктурированных материалов. Они состоят из тонкого барьерного слоя, прилегающего к металлу, и толстого пористого, представляющего совокупность гексагонально упакованных пор или трубок, перпендикулярных металлической подложке. Интерес к ним обусловлен как уникальной самоорганизованной структурой, так и широким спектром реализованных и потенциальных применений, например, в нанoeлектронике, фотокатализике, медицине, что во многом стимулируется экологичностью процесса получения [2].

Особенностям роста анодных оксидов на поверхности монолитного титана посвящено достаточно много работ, выполненных под руководством P. Schmuki [3, 4], J. Zhao [5, 6], C. Grimes [7, 8] и др. Обычно, анодирование Ti при различных параметрах процесса приводит к формированию АОП, характеризующихся нанотрубчатой структурой, тогда как для получения пористых оксидных пленок требуется применение специальных и длительных методик анодирования [2]. В работе [7] было впервые выполнено анодирование во фторсодержащем водном электролите 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15% HF образцов спеченного порошкового сплава Ti-40%Al и показано, что на поверхности микрочастиц порошка возможно формирование самоорганизованной нанопористой оксидной пленки с эффективным диаметром основных пор  $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$  нм.

Весьма актуально изучение анодирования ППМ из губчатого порошка Ti, поскольку формирование нанопористой АОП на поверхности частиц порошка позволит не только повысить их коррозионную стойкость, но и значительно увеличить удельную поверхность, что, в свою очередь, должно вызывать усиление бактерицидных, биосовместимых и биоцидных свойств. Анализ литературы показал, что на данный момент сведения о получении и исследовании морфологии АОП на поверхности образцов из губчатого порошка Ti отсутствуют.

Целью данной работы является изучение влияния анодирования во фторсодержащем электролите на морфологию поверхности ППМ из губчатого порошка Ti методами АСМ и СЭМ.

Объектами исследования являлись образцы ППМ, изготовленные из губчатого порошка технически чистого Ti марки ТПП (ТУ 1791-449-05785388-2010) фракции 0.63-1.0 мм в виде дисков диаметром 30 и толщиной 2-3 мм одноосным прессованием стальными пуансонами в металлической пресс-форме при давлениях

100-120 МПа. Спекание проводили в вакууме при температуре 1090°C в течение 70 мин. Перед анодированием диски делились на равные сектора площадью (945-1350) см<sup>2</sup>, каждый из которых анодировался по отдельности.

Анодирование проводилось в водном электролите 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15% HF, как в вольтстатическом (ВСП), так и гальваностатическом режимах (ГСП) при варьировании условий процесса (табл.). Подробно методика анодирования описана в работах [7, 8]. Перед анодированием образцы последовательно очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде. В процессе формирования АОП регистрировались зависимости  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ . Для исследования морфологии поверхности были выбраны образцы № 3 и 6, поскольку ход зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$  для них был близок к наблюдаемому при росте самоорганизованных нанопористых или нанотрубчатых АОП [9, 10].

#### Характеристики образцов

№ образца	Режим анодирования	Условия анодирования
1	–	Исходный (неанодированный)
2	ВСП	$U_a=10$ В, $t_a=60$ мин, $T_a=T_{\text{комн.}}$
3		$U_a=15$ В, $t_a=60$ мин, $T_a=T_{\text{комн.}}$
4		$U_a=20$ В, $t_a=60$ мин, $T_a=T_{\text{комн.}}$
5	ГСП	$j_a=0.1$ мА/см <sup>2</sup> , $t_a=60$ мин, $T_a=T_{\text{комн.}}$
6		$j_a=0.15$ мА/см <sup>2</sup> , $t_a=60$ мин, $T_a=T_{\text{комн.}}$

Для исследования морфоструктуры неанодированных и анодированных образцов ППМ из губчатого порошка Ti был впервые применен метод АСМ, позволяющий получать изображения с пространственным разрешением до 1 нм, пригодные для количественного анализа, а также комплекс количественных характеристик объектов исследования: характерные размерные параметры и параметры шероховатости поверхности. АСМ-исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер некст» (НТ-МДТ, Россия). Для получения изображений использовались кантилеверы NSG30 жесткостью 22-100 н/м, с резонансной частотой 240-440 кГц и радиусом кривизны зонда ~10 нм. Размер области сканирования варьировался от 1 до 5 мкм ввиду сильно развитого микрорельефа поверхности образцов. Измерения выполнялись в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе. Обработка и анализ АСМ-изображений, получение информации о морфологии поверхности, определение размеров наблюдаемых объектов и расчет параметра шероховатости  $R_a$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины – проводился с применением группы методов Image Analysis. Параллельно изучалась морфология поверхности образцов методом СЭМ на микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350».

Исследование различных участков поверхности неанодированного (контрольного) образца методом АСМ показало (рис.1а), что поверхность ППМ из губчатого порошка Ti в пределах одной частицы имеет развитую структуру, унаследованную от частиц губчатого порошка Ti. Установлено, что морфоструктура поверхностного слоя является достаточно однородной с большим количеством мелких частиц, которые выступают над основной поверхностью на 10-60 нм. Линейные размеры выступающих частиц варьируются в пределах от 20 до 60 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными СЭМ (рис. 1б).

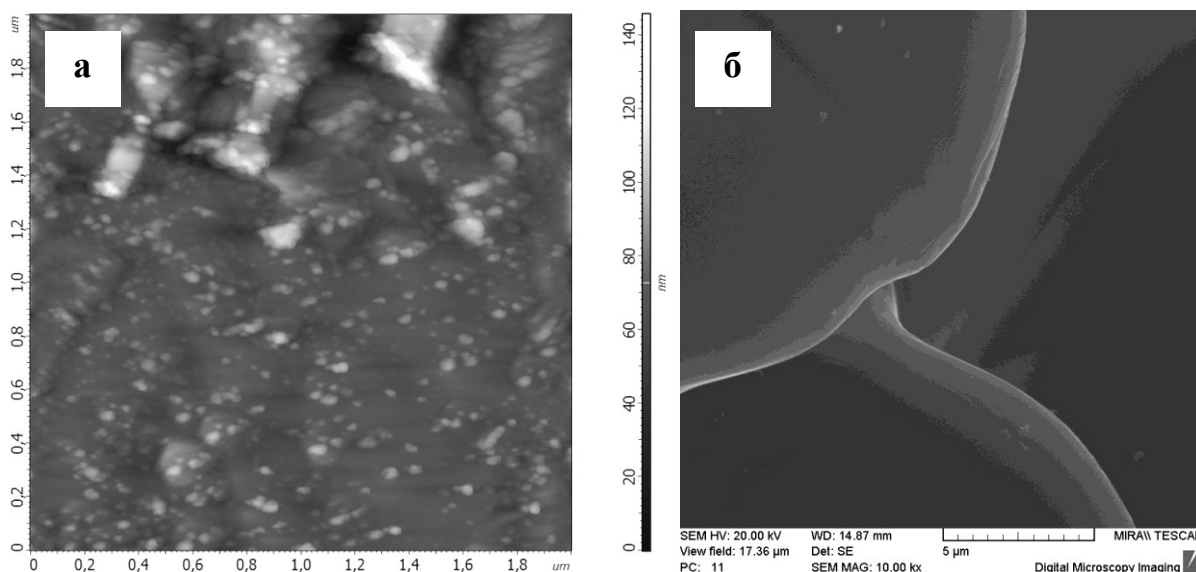


Рис.1. АСМ- (а) и СЭМ-изображения (б) участка поверхности губчатого Ti до анодирования

Следует отметить, что в данном случае метод СЭМ не позволяет наблюдать тонкую структуру отдельных частиц губчатого Тi из-за, во-первых, ограниченных возможностей электронного микроскопа, и, во-вторых, из-за присутствия на поверхности Тi тонкой естественной оксидной пленки  $TiO_2$ , накапливающей заряд и рассеивающей электронный луч (рис.1б).

На поверхности анодированных образцов ППМ из губчатого Тi в ВСП- (образец № 3) и ГСП-режиме (образец № 6) при экспериментально установленных оптимальных параметрах процесса (табл.) наблюдается достаточно однородная нанопористая АОП, характеризующаяся слабоупорядоченной мезоструктурой (рис.2).

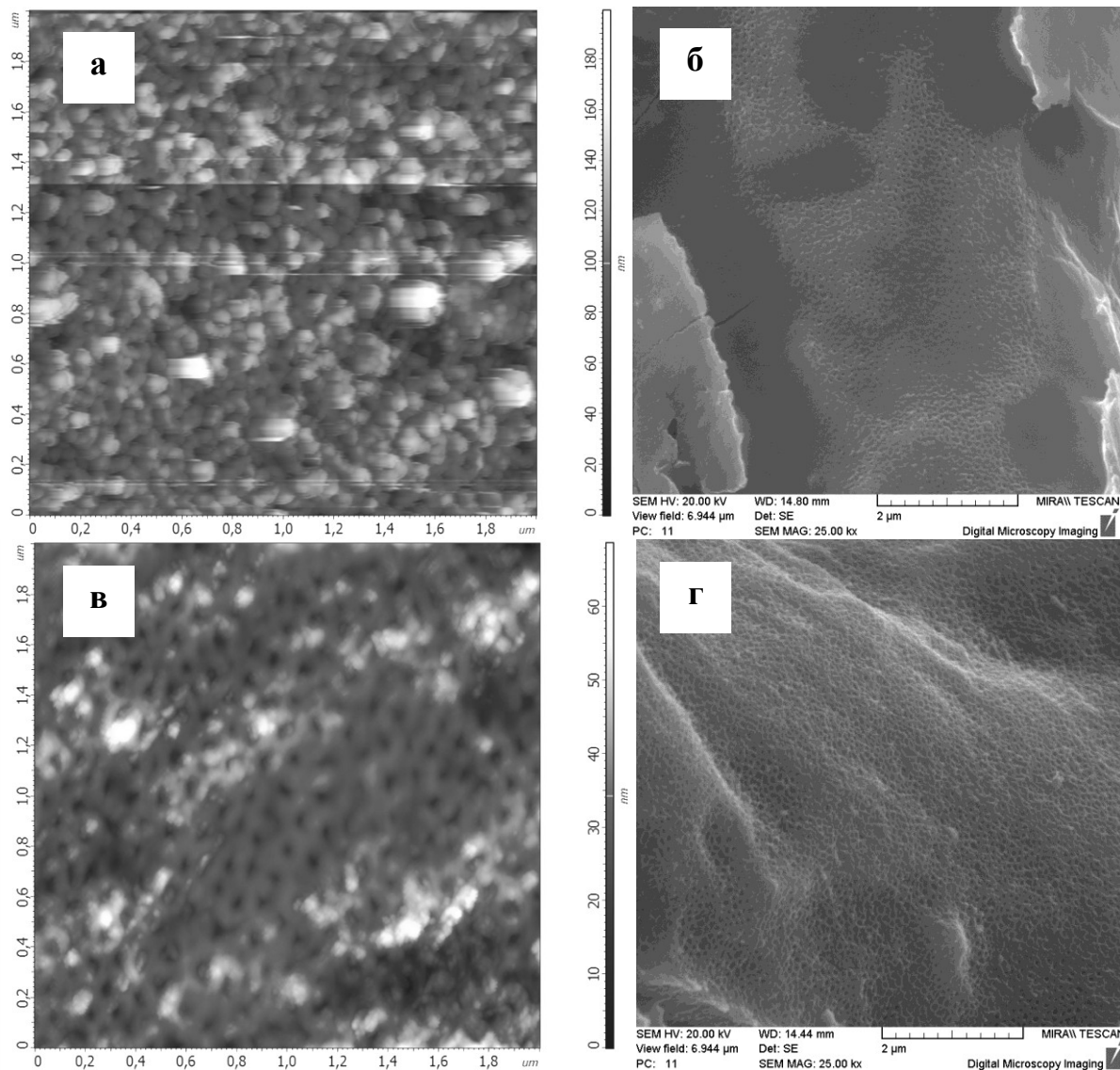


Рис.2. АСМ- (а, в) и СЭМ-изображения (б, г) участков поверхности образцов губчатого Тi после анодирования в ВСП- (образец № 3) (а, б) и ГСП-режиме (образец № 6) (в, г)

На поверхности пористого слоя АОП, сформированной в ВСП-режиме (рис.2а, б), наблюдаются выходы разупорядоченных пор диаметром с размерами в диапазоне 25-45 нм. Отмечается неполная открытость пор, ввиду присутствия на поверхности пористого массива остатков тонкого «дефектного» слоя, отражающего состояние барьерного слоя АОП на стадии зарождения пор, что является характерным для одноступенчатого ВСП-анодирования. Анализ профиля поверхности показал, что анодирование образцов губчатого Тi приводит к увеличению шероховатости поверхности образцов. Следовательно, АОП, сформированная на поверхности образцов в ВСП-режиме, имеет более неоднородную и развитую поверхность, чем металл до анодирования.

Анализ морфологии поверхности образцов губчатого Тi, анодированных в ГСП-режиме, показал, что поверхность пористого слоя является более однородной по структуре, чем АОП, полученных при ВСП-анодировании. На АСМ-изображениях хорошо видны выходы пор, размер которых  $d_n \sim (30-60)$  нм, т.е. пленки, полученные в ГСП-режиме, характеризуются большей степенью открытости пор, что достаточно хорошо согласуется с данными, полученными методом СЭМ. Остатков верхнего дефектного слоя не наблюдается. Шероховатость поверхности образцов, анодированных в ГСП-режиме, несколько меньше, чем у чистых образцов и анодированных в ВСП-режиме.

Таким образом, в данной работе продемонстрирована возможность получения нанопористых АОП на поверхности ППМ из губчатого Ti при анодировании в водном фторсодержащем электролите, как в ВСП-, так и в ГСП-режиме. Результаты работы показывают перспективность применения метода полуконтактной АСМ для исследования и расчета комплекса характеристик поверхности нанопористых АОП, сформированных анодированием ППМ из губчатого Ti. Данные, полученные методом АСМ, достаточно хорошо соответствуют результатам СЭМ. Перспективно проведение дальнейших исследований для установления влияния нанопористой АОП на величину удельной поверхности образцов ППМ из губчатого порошка Ti.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-58-04086) и БРФФИ по договору T15PM-062.

## Литература

1. Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них / В.В. Савич, А.И. Бобровская, А.М. Тарайкович, С.А. Беденко // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): тр. междунар. науч.-техн. конф. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 523-529.
2. Кокатев А.Н. Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастицами Ag и  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Петрозаводск, 2013. 18 с.
3. Kowalski D., Kim D., Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications // NANO TODAY. 2013. Vol. 8. P. 235-264.
4. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications // Angewandte Chemie International Edition. 2011. Vol. 50. P. 2904-2939.
5. In situ template synthesis of anatase single-crystal nanotube arrays / J. Zhao, X. Wang, T. Sun, L. Li // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 2450-2454.
6. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotubes arrays prepared by anodization / J. Zhao, X. Wang, T. Sun, L. Li // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 434-435. P.792-795.
7. Grimes C.A., Mor G.K. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications. N. Y.: Springer Science & Business Media, 2009. 27 p.
8. Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films / G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes // Advanced Functional Materials. 2005. Vol. 15, Is. 8. P. 1291-1296.
9. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, Х. Петтерссон // Уч. зап. ПетрГУ. 2015. Т. 147, № 2. С. 81-86.
10. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана / О.И. Савченко, Н.М. Яковлева, А.Н. Яковлев, А.Н. Кокатев, Х. Петтерссон // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. С. 243-249.

## Сведения об авторах

**Кокатев Александр Николаевич,**

к.т.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nelan-oxid@bk.ru

**Степанова Кристина Вячеславовна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Яковлева Наталья Михайловна,**

д.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nmyakov@gmail.com

**Шелухина Александра Ивановна,**

Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь, mirime2004@gmail.com

**Толстик Виталий Евгеньевич,**

Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь, mirime2004@gmail.com

**Kokatev Aleksandr Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oxid@bk.ru

**Stepanova Kristina Vyacheslavovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Iakovleva Natalia Mikhailovna,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nmyakov@gmail.com

**Sheluhina Alexandra Ivanovna,**

Powder Metallurgy Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus, mirime2004@gmail.com

**Tolstik Vitaly Evgenievich,**

Powder Metallurgy Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus, mirime2004@gmail.com

## МОДЕЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Ю.В. Кузьмич, В.Г. Коротков

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

### Аннотация

Излагаются модельные представления поведения мелющих тел в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-7. Приведен пример оценочного расчета величин некоторых силовых и энергетических характеристик для конкретного режима работы планетарной мельницы. Модель требует дальнейшего совершенствования, однако даже на таком уровне описания процесса измельчения успешно используется при проведении экспериментальных работ.

### Ключевые слова:

планетарная мельница, энергетические характеристики.

## SIMULATION OF THE ENERGY CHARACTERISTICS OF THE PLANETARY MILL

Yu.V. Kuzmich, V. G. Korotkov

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

### Abstract

The report deals with the behavior of the model representations of grinding media in the planetary ball mill Pulverisette-7. An example of the calculation of the estimated value of some power and energy characteristics for a particular operating mode the planetary mill, is given. The model requires further improvement, however, even at this level description of the milling process has been successfully used during the experimental work.

### Key words:

planetary mill, energy characteristics.

Механическое легирование и измельчение материалов – сложные процессы, которые зависят от многих факторов, например, от типа мельниц, физических и химических параметров, таких как динамические условия измельчения, температура, характер атмосферы в рабочем объеме, химический состав порошковых смесей и химическая природа материала мельниц и мелющих тел [1-3]. Были разработаны модели, описывающие физику процесса и предсказывающие эволюцию измельчаемых систем [4-12]. "Глобальные модели" предоставляют информацию о кинематике шаров, соударениях, энергии, выделяющейся во время соударений, траекторий шаров в мелющих сосудах, средней скорости шаров и частоте столкновений и т.д. В этих моделях интенсивность измельчения, такая как удельная интенсивность измельчения, определенная Chen и др. [2], как импульс, переданный шаром единице массы порошка в единицу времени или удельной подведенной энергии  $P_s$  (средняя кинетическая энергия шаров на единицу массы порошка при средней частоте соударений), определенный Abdellaoui и Gaffet [5, 6], как они полагают, является основным параметром, описывающим процесс измельчения. "Локальные модели", основанные на теории воздействия Hertz [4, 7, 12], позволяют нам оценить некоторые характеристики, такие как объем порошка, захваченный в ловушку между двумя сталкивающимися шарами или между шаром и стенкой мельничного сосуда, максимальное контактное давление, радиусы контакта и т.д.

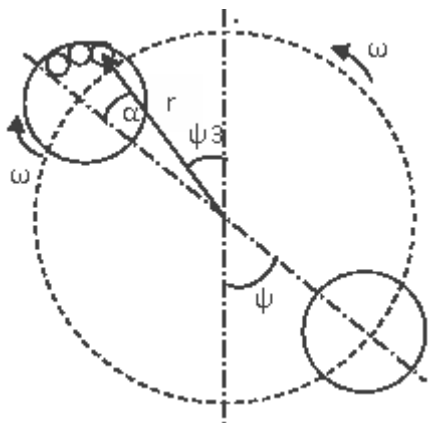


Рис.1. Кинематическая схема

В представленной работе рассматривается вариант оценки энергетических параметров планетарной мельницы и описание траектории движения шара в объеме мельничного сосуда.

Для того чтобы оценить величину интенсивности воздействия мелющих тел на обрабатываемый материал в мельничном стакане, был сделан расчет силовых и энергетических характеристик на примере планетарной мельницы Pulverisette-7.

Мельница выполнена в виде горизонтально расположенного водила, на котором установлены два мельничных размольных сосуда, с мелющими телами в виде шаров. Водило и сосуды вращаются

с одинаковой по величине, но противоположной по направлению угловой скоростью  $\omega$ .

Кинематическая схема мельницы приведена на рис.1. Для проведения расчета введем соответствующие параметры и их обозначение:  $D$  – расстояние между центрами мельничных сосудов;  $d$  – внутренний диаметр сосуда;  $h$  – высота сосуда;  $d_s$  – диаметр мелющего шара;  $f$  – скорость вращения;  $\rho_s$  – плотность материала мелющего шара;  $\rho_p$  – плотность материала порошка в компактном виде;  $\mu$  – относительная насыпная плотность порошка (0.3);  $M$  – масса загруженных в мельничный сосуд шаров;  $M_p$  – масса загруженного порошка. Используя принятые обозначения запишем:

$$\text{объем мелющего шара} - v_s = \pi d_s^3 \quad (1)$$

$$\text{вес мелющего шара} - m_s = \rho_s \cdot v_s = \rho_s \pi d_s^3 \quad (2)$$

$$\text{число шаров в мельничном сосуде} - n = M/m_s = M/\rho_s \pi d_s^3 \quad (3)$$

$$\text{боковая поверхность сосуда} - S = \pi d h \quad (4)$$

$$\text{площадь поверхности, проходящей через центры шаров, размещенных на боковой поверхности сосуда} - s = \pi (d - d_s) h \quad (5)$$

$$\text{площадь, занятая шарами,} - s_1 = d_s^2 n \quad (6)$$

$$\text{толщина равномерно уложенного слоя порошка на боковой поверхности стакана} - h_p = v_p / S = M_p / \rho_p \mu S \quad (7)$$

Предположение о том, что шары и порошок равномерным слоем распределены по боковой поверхности стакана, верно только при больших угловых скоростях, когда центробежная сила, действующая на шары и частицы порошка, значительно превосходит их вес. При определенной скорости  $f$  центробежная сила может быть одного порядка с весом шара. В этом случае порошок и шары будут распределены неравномерно по высоте на стенке сосуда. Толщина слоя с увеличением высоты будет уменьшаться по параболическому закону.

Траектория движения шарика в горизонтальной плоскости (если он прижат к стенке стакана) описывается уравнениями (8)-(11) в неподвижной полярной системе координат. Уравнения (8) и (9) – параметрическое представление траектории шара. Уравнения (10) и (11) описывают траекторию соседнего шара:

$$\xi(t) = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_1 \times r_2 \times \cos 2\psi_3(t)}; \quad (8)$$

$$\psi_3(t) \cong \psi_3(t) - \arcsin\left[\frac{r_1}{\xi(t)} \times \sin 2\psi_3(t)\right]; \quad (9)$$

$$\xi(t) = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_1 \times r_2 \times \cos 2\psi_3(t)}; \quad (10)$$

$$\psi_5(t) \cong \psi_3(t) \mp \frac{d_s}{d - d_s} \cdot \arcsin\left[\frac{r_1}{\xi(t)} \times \sin 2\psi_3(t)\right], \quad (11)$$

где  $r_1 = (d - d_s)/2$ ,  $r_2 = D/2$ .

Используя приведенные формулы, можно рассчитать траектории шаров внутри мельничных сосудов, на рис.2 представлен вид таких траекторий, они имеют вид эллипсов.

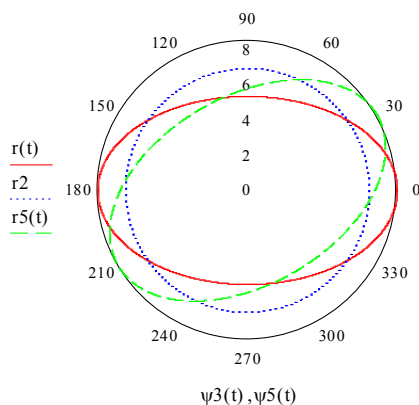


Рис.2. Вид траекторий для двух соседних шариков

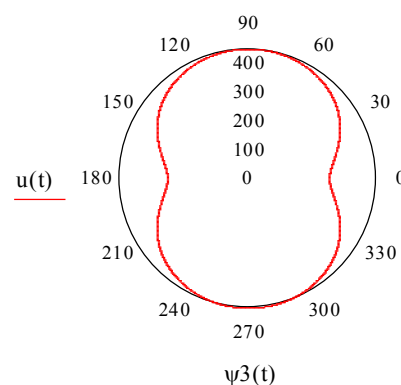


Рис.3. Зависимость скорости движения шарика от угла положения шарика

Из уравнения траектории можно получить зависимость линейной скорости шарика от угла  $\psi_3$  (рис.3):

$$u(t) = 60 \times f \times \sqrt{\left(r(t) \times \frac{d\psi_3(t)}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\xi(t)}{dt}\right)^2} \quad (12)$$

При вращении только сосуда центробежная сила прижимает шар к боковой стенке. При вращении водила появляется дополнительное силовое воздействие на шары из-за центробежной силы, связанной с вращением водила. Суммирование сил приводит к появлению в некотором диапазоне углов отрицательных центробежных сил и отрыву шаров (порошка) от стенки сосуда.

Шар (одиночный) получает возможность отрыва при условии параллельности касательной стенки сосуда и результирующей суммы центробежных сил сосуда и водила. Данное условие сводится к выражению:

$$\sin \alpha(t) = -\cos (2\psi(t)-\alpha(t)). \quad (13)$$

Решая (13) и добавляя к результату половину углового размера шара, получим значение  $\psi_1$ .

В действительности точка отрыва из-за взаимодействия шара с предыдущим и последующим перемещается к 90 град плюс  $\frac{1}{2}$  углового размера шарика. Дополнительный сдвиг возможен при прилипании шара к стенке сосуда.

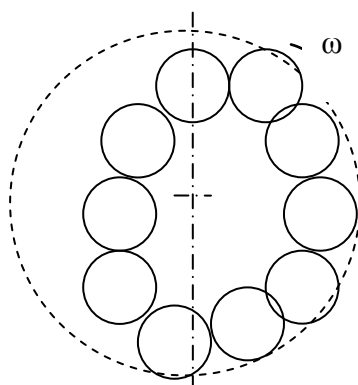


Рис.4. Траектория шарика во вращающейся системе координат

Тогда возможный цикл траектории движения шара состоит: 0-100 град – часть эллипса – шар прижат к стенке сосуда; 100-145 град – свободное движение шара по прямой линии до точки удара; 155-260 град – эллипс; 260-300 град – прямая; 300-400 град – эллипс; что эквивалентно 2.5 ударам за оборот (за один цикл). Во вращающейся системе координат, привязанной к водилу, картина наиболее вероятной траектории шарика представлена на рис.4, из которого видно, что от самой дальней точки относительно центра вращения до самой ближней шарика прижаты к стенке стакана. Далее они отходят от стенки, движутся под действием силы Кориолиса по кривой близкой к эволюте до точки удара об стенку стакана. Существует также миграция шариков (материала навески) по вертикали как следствие перераспределения сил в течение оборота стакана.

В итоге в результате самоорганизации возникают цепочечные структуры разного размера, подобные структурам, показанным на рис.4.

Из рисунка 2 видно, что траектории шара и точки удара о стенку расположены под углом порядка 45 град. Модуль их линейных скоростей (рис.3) практически одинаков и равен:

$$u = \pi D f / 60. \quad (14)$$

Тогда разность скоростей:

$$\Delta u \sim (1-(2^{0.5})/2) \quad \Delta u = (1-(2^{0.5})/2) \pi D f / 60. \quad (15)$$

Кинетическая энергия шара:

$$E = m_s \Delta u^2 / 2. \quad (16)$$

Энергия, подведенная к порошку за все время обработки:

$$E_{\Sigma} = E T f 60 n 2.5, \quad (17)$$

где  $T$  – время обработки порошка в мельнице. Силовое воздействие шара на порошок.

На рисунке 5 показана схема взаимодействия шара со слоем порошка в момент удара.

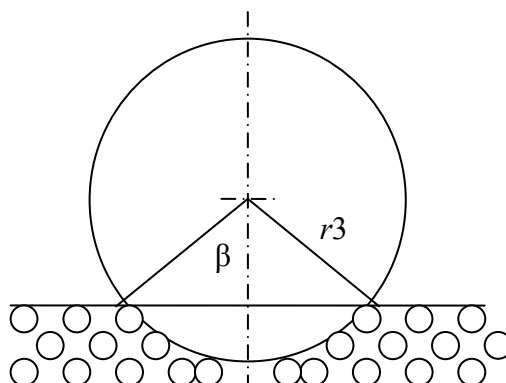


Рис.5. Схема взаимодействия порошка и шарика при ударе



Толщина слоя порошка определяется выражением (7). При ударе происходит сдвливание (компактирование) порошка. В лобовой части шара ( $\beta \rightarrow 0$ ) превалирующее движение частичек порошка вертикально вниз, тогда при игнорировании горизонтальных перемещений, минимальная толщина порошка находится из условия  $\mu=1$  и равна:

$$h_1 = h_p \mu. \quad (18)$$

Площадь контакта шара с порошком:

$$S_1 = \pi (r_3 \sin \beta)^2. \quad (19)$$

Раскрывая  $\sin \beta$  получим:

$$\pi (d_s \sin(\arccos(d_s/2 - h_p)))^2. \quad (20)$$

где  $h = h_p - h_1$ , тогда из (19) определяется  $S_1$ .

Скорость шарика при ударе меняется от  $\Delta u$  до 0, при этом шарик проходит эффективное расстояние порядка 1/2 толщины слоя. Тогда ускорение шарика равно:

$$a = \Delta u^2 / h. \quad (21)$$

Зная ускорение, эффективную площадь соударения, равную 1/2  $S_1$  и массу шара, можно вычислить давление, которое оказывает шар на порошок:

$$F/S = m a / S_1. \quad (22)$$

Используя в качестве примера один из наборов значений экспериментальных параметров, сделаем расчет некоторых характеристик процесса обработки порошка в планетарной мельнице Pulverisette-7:

$$D = 140 \text{ мм}; d = 39 \text{ мм}; h = 40 \text{ мм}; d_s = 8 \text{ мм}; f = 500 \text{ об/мин}; \rho_s = 8 \text{ г/см}^3; \rho_p = 8 \text{ г/см}^3; \mu = 0.3; M = 75 \text{ г}; M_p = 7,5 \text{ г}.$$

Величина давления шара радиусом 4 мм, рассчитанная подобным образом, равна  $3.2 \times 10^6$  Па. Зная эффективную площадь соударения, боковую площадь сосуда и скорость вращения можно определить время, в течение которого весь порошок навески будет подвергнут однократному воздействию мелющих шаров:

$$t = \frac{S \times 60}{0.5 S_1 \times n \times f \times 2.5} = 3 \text{ сек} \quad (23)$$

При соотношении массы шаров к массе порошка, равном 10, кинетическая энергия шара составит величину  $E = 1.78 \times 10^{-3}$  Дж.

Суммарная энергия, подведенная к порошку за 10 ч обработки, рассчитанная по выражению (17), будет равна:  $E_{\Sigma} = 5.6 \times 10^4$  Дж.

Данная модель, описывающая энергетические характеристики планетарной мельницы, является ориентировочной, но позволяет проводить экспериментальные работы, оценивая величину подводимой к обрабатываемому материалу энергии.

Приведенные расчеты являются приближенными и требуют дальнейшего уточнения.

## Литература

1. Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides / S. Begin-Colin, G. Le Caer, M. Zandona, E. Bouzy, B. Malaman // *J. Alloys Comp.* 1995. № 227. P. 157-166.
2. Ball-milling-induced amorphization in  $Ni_xZr_y$  compounds: A parametric study / Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, G. Martin // *Phys. Rev. B.* 1993. № 48, P.14.
3. Abdellaoui M., Gaffet E. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ballmilled  $Ni_{10}Zr_7$  // *J. Alloys Comp.* 1994. № 209. P. 351-361.
4. Maurice D.R., Courtney T.H. The physics of mechanical alloying: A first report // *Metall. Trans.* 1990. № 21A. P. 289-303.
5. Abdellaoui M., Gaffet E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment // *Acta Metall. Mater.* 1995. № 43. P. 1087-1098.
6. Abdellaoui M., Gaffet E. The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment // *Acta Mater.* 1996. № 44. P. 725-734.
7. Magini M., Iasonna A., Padella F. Ball milling: an experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model // *Scripta Mater.* 1996. № 34. P. 13-19.
8. Iasonna A., Magini M. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena // *Acta Mater.* 1996. № 44. P. 1109-1117.
9. Lebrun P., Froyen L., Delaey L. The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations // *Mater. Sci. Eng.* 1993. № A161. P. 75-82.
10. Schaffer G.B., Forrester J.S. The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying // *J. Mater. Sci.* 1997. № 32. P. 3157-3162.
11. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов // *Неорг. матер.* 1999. № 35. С. 248-256.
12. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах // *Материаловедение.* 2007. № 9. С. 13-19.

## Сведения об авторах

### Кузьмич Юрий Васильевич,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kuzmich@chemistry.kolasc.net.ru

### Коротков Владимир Геннадиевич,

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

### Kuzmich Yuri Vasiljevich,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuzmich@chemistry.kolasc.net.ru

### Korotkov Vladimir Gennadiievich,

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

УДК 541.135.4

## ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ И ОКСИДОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, О.Г. Громов, **В.Т. Калинин**

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

### Аннотация

Разработаны новые способы синтеза твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) и со структурой перовскита состава  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLT). Преимущество разработанных способов заключается в использовании жидкофазных прекурсоров на основе пероксидного и цитратного комплекса титана и оксалатного комплекса германия. При использовании жидкофазного прекурсора химическое взаимодействие в многокомпонентном растворе происходит с получением целевого продукта без образования промежуточных соединений. Это позволяет значительно снизить температуру и продолжительность синтеза благодаря лучшей гомогенизации реакционной смеси и упростить проведение технологических операций. Значения ионной проводимости твердых электролитов, измеренные методом импедансной спектроскопии, составляли  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  См/см при комнатной температуре.

### Ключевые слова:

ионный перенос, литийпроводящие твердые электролиты, жидкофазный синтез, золь-гель синтез, двойные фосфаты, сложные оксиды, прекурсоры, электрохимический импеданс.

## LITHIUM-CONDUCTING SOLID ELECTROLYTES BASED ON COMPLEX PHOSPHATES AND OXIDES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

G.B. Kunshina, I.V. Bocharova, O.G. Gromov, **V.T. Kalinnikov**

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

### Abstract

There have been developed the new methods for synthesis of solid electrolytes with a high lithium-ionic conductivity with a NASICON structure of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) and  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) compositions and a perovskite with a structure of  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLT). The advantage of the methods consists in employment of liquid-phase precursors based on titanium peroxide and citrate complex and germanium oxalate complex. Chemical interaction in a multi-component solution containing a liquid-phase precursor results in a target product without the formation of intermediate compounds. This affords to diminish the temperature and time of synthesis due to a better homogenization of the reaction mixture, and as well as to simplify the process operations. The values of ionic conductivity of the solid electrolytes, measured by means of the impedance spectroscopy method, were  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  S/cm at room temperature.

### Keywords:

ionic transport, lithium-conducting solid electrolytes, liquid-phase synthesis, sol-gel synthesis, double phosphates, complex oxides, precursors, electrochemical impedance.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее место среди источников тока для устройств портативной техники благодаря высоким энергетическим характеристикам. Однако использование в них жидких электролитов не позволяет создать полностью безопасные устройства. Использование твердофазного электролита может не только существенно повысить безопасность ЛИА, но и увеличить срок их службы за счет снижения деградиационных процессов. Одним из новых типов литиевых аккумуляторов являются твердотельные неорганические аккумуляторы [1, 2]. В их состав входят твердые электролиты с высокой проводимостью по иону  $\text{Li}^+$  ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-4}$  См/см при комнатной температуре) и коэффициентом линейного термического расширения, близким к электродным материалам.

Термическая устойчивость, структурная стабильность, безопасность, низкая стоимость и высокая ионная проводимость при комнатной температуре делают титанофосфат лития-алюминия  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  перспективным твердым электролитом для полностью твердотельных ЛИА [3]. В последнее время предпринимаются попытки для создания на основе  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) композитных катодов и анодов. Для получения композитных электродов требуются порошки электролита с минимальным размером частиц, что обеспечит улучшенные характеристики при циклировании элементов. Порошки субмикронного размера необходимы также для приготовления плотных пленок по новой технологии в керамическом напылении (методом осаждения аэрозолей) для создания тонкопленочных аккумуляторов на основе LATP [4]. Таким образом, для практического применения твердого электролита во многих случаях необходимы порошки с минимальным размером частиц, синтезированные при умеренных температурах. Одним из возможных способов получения порошков субмикронного размера является использование растворов в качестве прекурсоров твердого электролита.

При синтезе LATP золь-гель методом в качестве титансодержащего компонента применяют преимущественно алкоксиды  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , чрезвычайно чувствительные к влаге, и малодоступные и дорогостоящие органические соединения алюминия.  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  или  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  используют по той причине, что LATP, приготовленный с применением  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , содержит примесную фазу  $\text{AlPO}_4$  из-за недостаточного смешивания нерастворимого в воде алкоголя титана  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  с водорастворимым источником Al [5]. Сложности в осуществлении золь-гель синтеза связаны с низкой растворимостью фосфатов в спиртовых растворах и образовании продуктов гидролиза алкоксидов титана в присутствии воды. Существенным недостатком предложенных методов синтеза является использование в качестве растворителей токсичных и пожароопасных реагентов: метанола, метилцеллюлозольва  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ацетилацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , что осложняет проведение технологических операций и снижает экологическую безопасность [6].

Нами исследован модифицированный процесс золь-гель синтеза литийпроводящего твердого электролита LATP с использованием доступных водорастворимых солей  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и цитратного комплекса Ti(IV). Отличительной особенностью метода синтеза по сравнению с известными литературными данными является использование в качестве титансодержащего компонента свежесожденного гидратированного гидроксида титана  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , хорошо растворимого в  $\text{HNO}_3$  (рис. 1а).

Синтезированные образцы LATP исследованы методами РФА, ДСК/ТГ, СЭМ. Кристаллизация целевого продукта из аморфного прекурсора происходит при  $600^\circ\text{C}$ . На рентгенограмме присутствуют основные пики  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  в соответствии с карточкой 35-0754 банка данных JCPDS. По этим рефлексам выполняли идентификацию образцов, поскольку частичное замещение катионов  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в структуре  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  приводит к образованию твердых растворов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) и не изменяет фазового состава получаемых материалов. Соответствие химическому составу  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  было подтверждено методом масс-спектрометрии. Монофазный продукт, не содержащий непроводящих примесей  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  и  $\text{AlPO}_4$ , образуется в результате прокалки прекурсора при  $700^\circ\text{C}$ . Установлено, что после спекания при температуре  $700^\circ\text{C}$  синтезированных аморфных порошков образуется LATP с размером кристаллитов в интервале 42-48 нм. Средний размер частиц после спекания порошка электролита при  $700^\circ\text{C}$  составлял 245 нм. Для изучения ионной проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса таблеток электролита плотностью 86-90%, спеченных при  $1000^\circ\text{C}$ , в диапазоне частот 1- $2 \cdot 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (результаты измерений через интерфейс выводились непосредственно на компьютер). Объемная ионная проводимость LATP определялась экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений и составила  $9 \cdot 10^{-4}$  См/см, что соответствует максимальным значениям для титанофосфата лития-алюминия. Изучена температурная зависимость ионной проводимости в интервале 25- $200^\circ\text{C}$ . По наклону линейного графика в координатах Аррениуса рассчитывали энергию активации  $E_a$  проводимости LATP, которая составила 0.21 эВ, что согласуется с известными данными для LATP [7].

Твердые электролиты на основе титаната лития-лантана  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  со структурой перовскита имеют также много преимуществ по сравнению с жидкими электролитами: униполярная проводимость, высокая электрохимическая стабильность ( $>8$  В), стабильность в сухой и влажной атмосфере, устойчивость в широком диапазоне температур (300- $1900^\circ\text{C}$ ). Твердые электролиты  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLT) могут служить компонентами литиевых аккумуляторов, которые функционируют при температурах ниже  $-10^\circ\text{C}$  или выше  $60^\circ\text{C}$ , что для большинства жидких электролитов является температурным пределом [8]. Недостатком традиционного метода твердофазного синтеза LLT из тугоплавких оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  и карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  является высокая температура спекания ( $1200$ - $1300^\circ\text{C}$ ) в течение продолжительного времени (более 30 ч). Для предотвращения потерь лития в результате многостадийного обжига шихты разрабатываются низкотемпературные «мокрые» методы синтеза LLT, основанные на получении ионных растворов исходных компонентов.

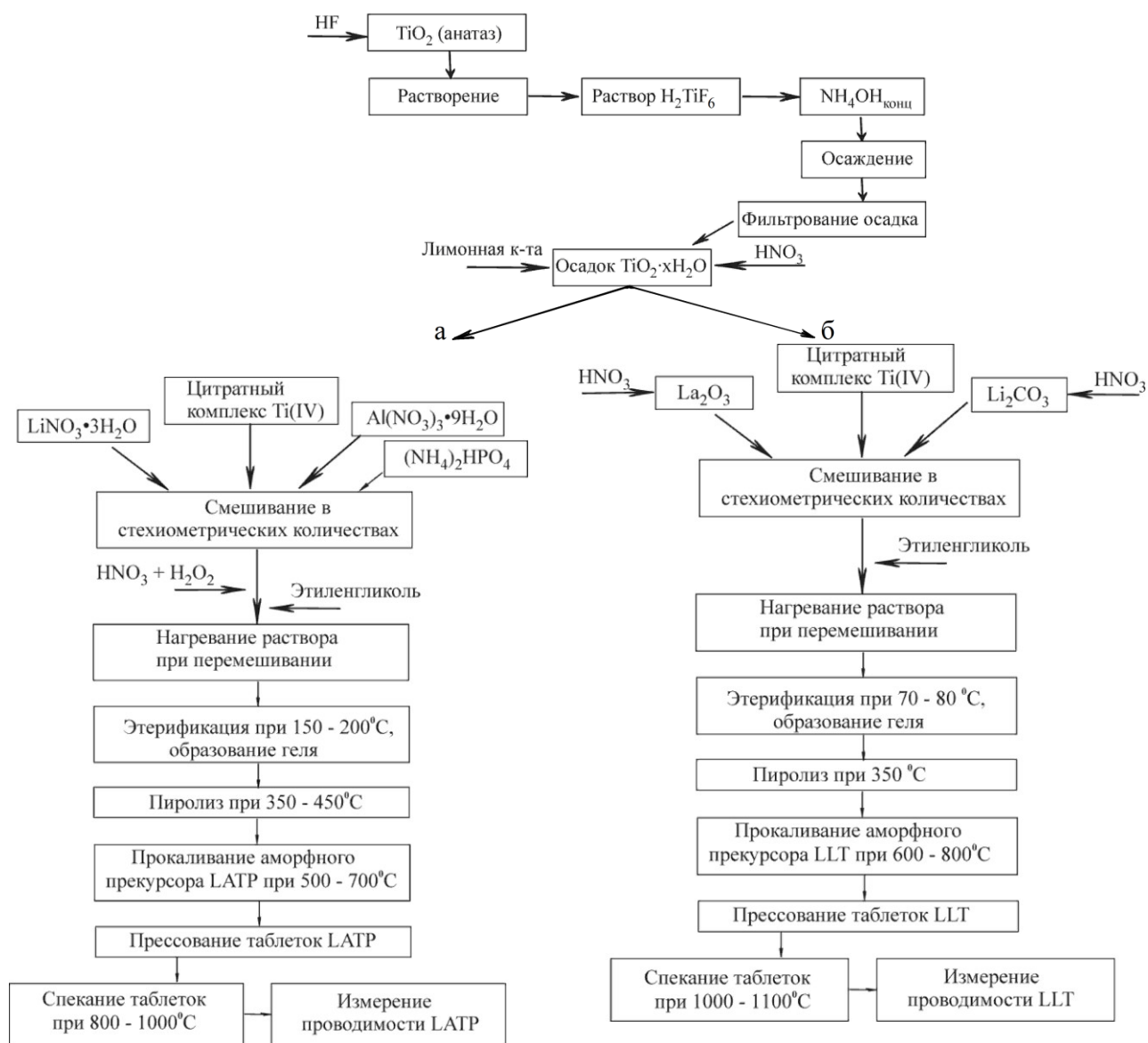


Рис.1. Схема золь-гель синтеза LATP (а) и LLT (б)

На рисунке 16 представлена разработанная схема синтеза LLT золь-гель методом, позволяющим значительно (~200-300°C) снизить температуру и продолжительность получения однофазного целевого продукта по сравнению с традиционным твердофазным синтезом. Способ получения LLT золь-гель методом существенно упрощает синтез, поскольку не требуется проводить многостадийное нагревание смеси реагентов с промежуточным перетиранием для усреднения продуктов.

На рисунке 2 представлены результаты термического анализа цитратного прекурсора Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, полученного после сушки при 100°C. Эндотермический эффект на кривой ДСК при 125°C связан с дегидратацией прекурсора. Экзотермический эффект при 163°C связан с разложением нитратов с бурным выделением оксидов азота. Основная потеря массы (54%) происходит в интервале до 500°C, далее происходит выгорание углерода, общая потеря массы составляет 60%. Потери массы при температуре выше 950°C не наблюдались. Экзотермический пик при 969°C является результатом кристаллизации. Совокупность представленных данных указывает на то, что кристаллический электролит может быть получен спеканием прекурсора при температуре ≥ 970°C. По данным РФА, однофазные Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (карточка JCPDS банка данных 89-4928) и Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> (JCPDS 87-0935) образуются в результате прокалки цитратных прекурсоров при 1000°C в течение 2 ч.

Рисунок 3а представляет SEM-микрографию таблетки, спеченной при 1100°C в течение 2 ч из порошка Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub>, полученного золь-гель методом. Керамическая таблетка демонстрирует довольно плотную структуру, состоящую из нерегулярных зерен с немногочисленными порами. Таблетки Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> с максимальной плотностью 4.81 г/см<sup>3</sup> (95%) были получены после спекания при 1200°C в течение 2 ч (рис.3б). Методом импедансной спектроскопии в интервале частот 10-2·10<sup>6</sup> Гц исследовали ионную проводимость

синтезированного титаната лития-лантана. Ионная проводимость  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  после спекания таблеток при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч составила  $(6-8)\cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре. Максимальное значение ионной проводимости, измеренное на таблетках LLT плотностью 95% после спекания их при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, составило  $(0.9-1.0)\cdot 10^{-3}$  См/см.

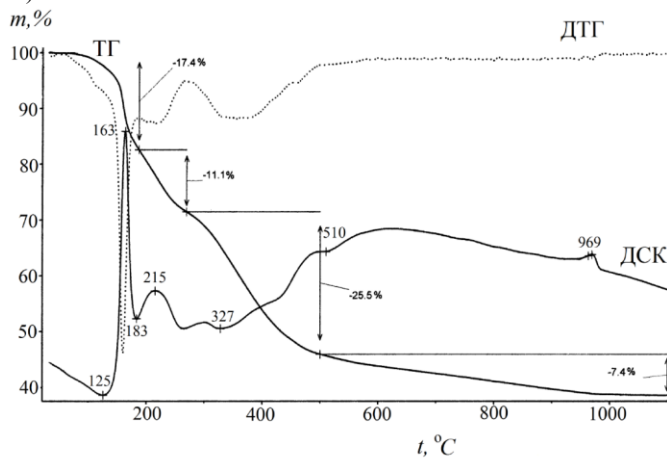


Рис.2. Результаты термического анализа цитратного прекурсора  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , полученного после сушки при  $100^\circ\text{C}$

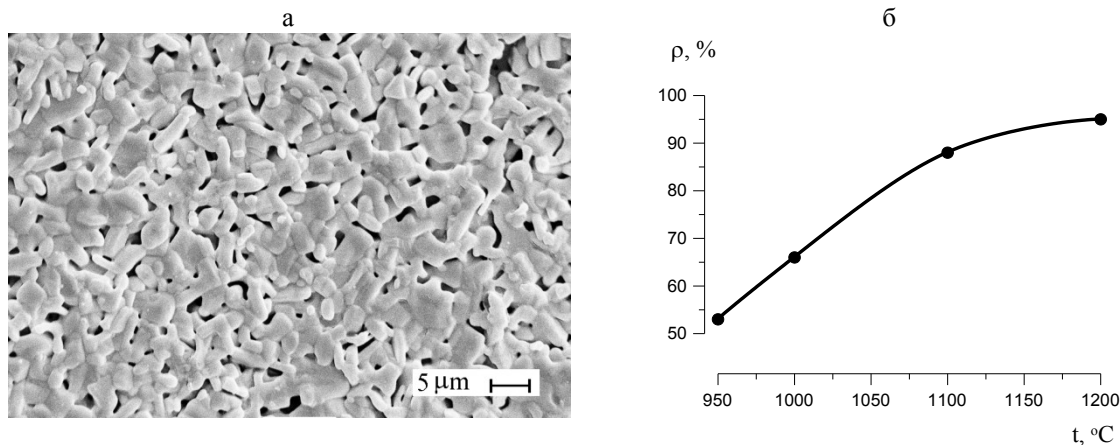


Рис.3. SEM-микрофотография таблетки  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ , спеченной при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (а), и зависимость плотности таблеток от температуры спекания (б)

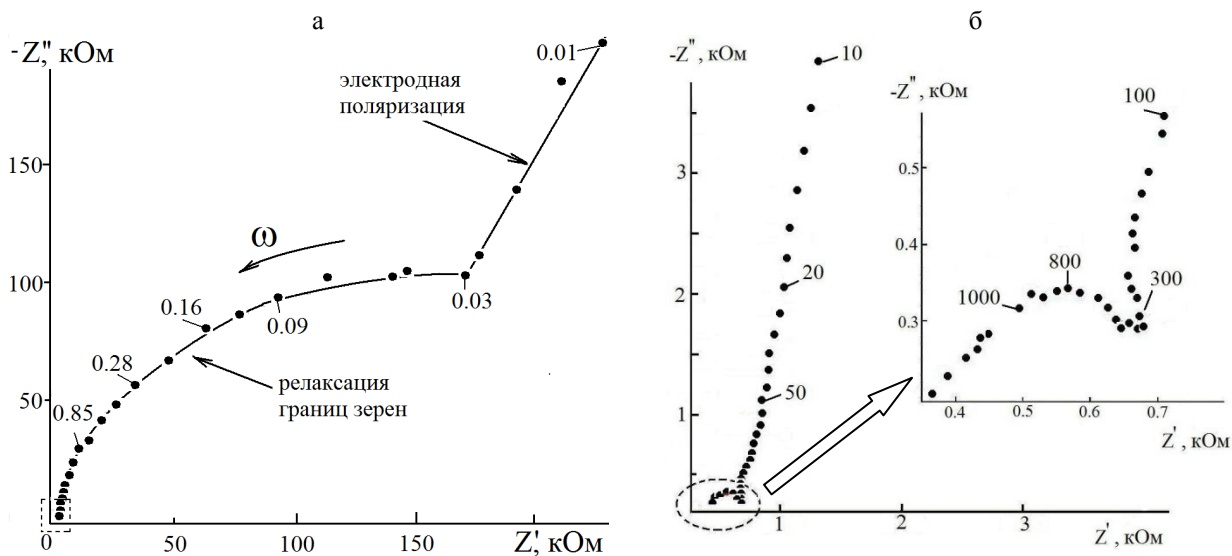


Рис.4. Годограф электрохимического импеданса  $\text{C}/\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{C}$  при  $25^\circ\text{C}$  (а), зависимость комплексного сопротивления зерен в высокочастотном диапазоне (б). Цифрами указана частота в кГц

На рисунке 4а представлен годограф электрохимического импеданса спеченной таблетки  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  на комплексной плоскости. Импеданс-спектр типичен для твердых электролитов: можно выделить объемную и зернограничную составляющую проводимости на высоких и средних частотах, соответственно и область электродной поляризации на низких частотах [9]. На рис.4б приведен высокочастотный ( $2 \cdot 10^6$ - $10^5$  Гц) участок спектра импеданса, на котором четко видна полуокружность малого радиуса, соответствующая сопротивлению зерен. Далее начинается полуокружность большого радиуса, соответствующая сопротивлению границ зерен. Полуокружность большого радиуса указывает на то, что сопротивление границ зерен является основным вкладом в сопротивление образца. Величину объемной проводимости рассчитывали экстраполяцией высокочастотной части годографа импеданса на ось активных сопротивлений.

Для изучения температурной зависимости ионной проводимости и определения энергии активации  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  на образец наносили платиновые электроды методом магнетронного напыления, измерения проводили в режиме ступенчатого нагрева в интервале  $25$ - $200^\circ\text{C}$ . По наклону линейного графика в координатах Аррениуса рассчитывали энергию активации  $E_a$  ионной проводимости  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , которая в интервале  $25$ - $200^\circ\text{C}$  составила  $0.42$  эВ, что согласуется с известными данными для  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

#### Литература

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // Acta Materialia. 2013. Vol. 61. P. 759-770.
2. Cao C. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries / C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao, W.-Q. Han // Frontiers in Energy Research. 2014. Vol. 2, A. 25. P. 1-10.
3. Nagata K., Nanno T. All solid battery with phosphate compounds made through sintering process // J. Power Sources. 2007. Vol. 174. P. 832-837.
4. Preparation of lithium aluminum titanium phosphate electrolytes thick films by aerosol deposition method / D. Popović, H. Nagai, S. Fujishima, J. Akedo // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, № 11. P. 3847-3850.
5. Kotobuki M., Koishi M. Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources // Ceram. International. 2013. Vol. 39. P. 4645-4649.
6. Schroeder M., Glatthaar S., Binder J.R. Influence of spray granulation on the properties of wet chemically synthesized  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) powders // Solid State Ionics. 2011. Vol. 201. P. 49-53.
7. Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  / E.C. Bucharsky, K.G. Schell, A. Hintennach, M.J. Hoffmann // Solid State Ionics. 2015. Vol. 274. P. 77-82.
8. A facile method for the synthesis of the  $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  solid state electrolyte / Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan, W. Kim, G. Cao // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 5593-5596.
9. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy // Advanced Materials. 1990. Vol. 2, № 3. P. 132-138.

#### Сведения об авторах

##### **Куншина Галина Борисовна,**

к.т.н, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Громов Олег Григорьевич,**

к.т.н, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, e-mail: gromov\_og@chemy.kolasc.net.ru

##### **Бочарова Ирина Витальевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, e-mail: zorenko\_2000@mail.ru

##### **Kunshina Galina Borisovna,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kunshina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Gromov Oleg Grigorievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, gromov\_og@chemy.kolasc.net.ru

##### **Bocharova Irina Vitaljevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, zorenko\_2000@mail.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г.Б. Куншина, В.В. Ефремов, А.Т. Беляевский

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

### Аннотация

Методом спектроскопии электрохимического импеданса изучен ионный перенос в синтезированных твердых электролитах со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . Проведен анализ полученных при комнатной температуре годографов импеданса в интервале частот  $1\text{-}2 \cdot 10^6$  Гц. Исследование импеданса в широком частотном интервале позволило идентифицировать процессы ионного переноса в зернах и на границах зерен поликристаллических твердых электролитов  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . Показано, что общая проводимость  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  из-за высокого сопротивления границ зерен на 1-2 порядка ниже, чем проводимость зерен.

### Ключевые слова:

ионный перенос, твердые электролиты, спектроскопия электрохимического импеданса, литий-ионная проводимость, годограф, зернограничное сопротивление.

## IONIC TRANSPORT STUDY OF THE SOLID ELECTROLYTES WITH NASICON STRUCTURE BY THE IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

G.B. Kunshina, V.V. Efremov, A.T. Belyaevsky

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Center of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

The method of electrochemical impedance spectroscopy has been used to research the ionic transport in synthesized solid electrolytes of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  composition with the NASICON structure. Impedance hodographs obtained at room temperature in the frequency range of  $1\text{-}2 \cdot 10^6$  Hz have been analyzed. The impedance studies, carried out in a wide frequency range, have allowed to identify the ionic transport processes both in grains and at grain boundaries of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  polycrystalline solid electrolytes. The total conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  was shown to be by 1-2 orders smaller than that of grains due to high grain boundary resistance.

### Keywords:

ionic transport, solid electrolytes, electrochemical impedance spectroscopy, lithium-ionic conductivity, hodograph, grain boundary resistance.

Метод спектроскопии электрохимического импеданса в последние годы широко используется в ионике твердого тела, поскольку с его помощью удастся получить существенную информацию о процессах, протекающих как в объеме, так и на границе электрод/твердый электролит [1]. Метод импедансной спектроскопии (в котором импеданс электрохимической ячейки ( $Z$ ) измеряется как функция от частоты) относится к группе релаксационных методов, т.е. в основе его лежит изучение отклика электрохимической системы, находящейся в равновесии, на действие внешних возмущений. Преимущества этого метода заключаются в том, что он сводится к измерению реакции системы на очень слабые внешние воздействия (поляризацию переменным током), отклоняющие систему от равновесия, поэтому в процессе измерений не происходит заметного изменения твердого электролита [2]. Ионная проводимость изучаемых нами материалов даже при комнатной температуре достаточно высока ( $\sim 10^{-4}\text{-}10^{-3}$  См/см), что позволяет однозначно интерпретировать годографы импеданса.

Импеданс ( $Z$ ) определяют как общее сопротивление устройства протеканию переменного тока на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа, что графически изображается на векторной плоскости. Полное комплексное сопротивление (импеданс) ячейки можно записать следующим образом:

$$Z = Z' - j Z'' \quad (1)$$

где  $Z'$  – активная (действительная);  $Z''$  – реактивная (мнимая) составляющие.

Графическая зависимость  $Z(\omega)$  в координатах  $Z'$ ,  $Z''$  называется годографом или спектром импеданса. Анализируют соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т.п.) или эквивалентной электрической схемы. Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реальной изучаемой ячейке. Типичная форма спектров импеданса твердых

электролитов – это суперпозиция трех элементов: двух последовательных полуокружностей, соответствующих измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямой линии (луча), соответствующей измерениям импеданса на низких частотах. Как правило, высокочастотная полуокружность связана с переносом внутри объема зерна, тогда как полуокружность на средних частотах отражает вклад межкристаллитной границы. Появление на годографе низкочастотного луча при использовании блокирующих электродов служит доказательством того, что проводимость образца является ионной по своей природе [3]. Исследование импеданса в широком частотном интервале позволяет идентифицировать процессы ионного переноса в зернах и на границах зерен поликристаллических твердых электролитов.

Спектры электрохимического импеданса синтезированных материалов регистрировали импедансметром Z-2000 производства ООО “Элинс” с амплитудой переменного сигнала 50-100 мВ. Импедансметр Z-2000 оснащен программой управления, совмещенной с персональным компьютером, и позволяет регистрировать спектры в широком диапазоне частот переменного тока от 2 МГц до 1 Гц. Результаты измерений через интерфейс выводились непосредственно на компьютер. Образцы для электрофизических измерений готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток ( $d=10-12$  мм,  $h=2-3$  мм), на торцы которых после спекания при температуре 800-1000°C нанесли графитовые электроды. В большинстве случаев в качестве электродов используется Au- или Ag-паста. Нами было установлено, что возможно использование графитовых электродов. Форма годографа измерительной ячейки с электродами из напыленного золота Au/Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Au полностью идентична форме годографа измерительной ячейки с нанесенными графитовыми электродами C/Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C. Незначительное смещение по оси активного сопротивления  $Z'$  обусловлено небольшой разницей в высоте исследуемой таблетки твердого электролита Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

В прессованных таблетках контакт между зернами кристаллитов недостаточно эффективен для создания непрерывной сети перколяции, что увеличило бы проводимость по иону лития. Поскольку физическое связывание недостаточно, чтобы обеспечить проводимость по иону Li<sup>+</sup>, проводят спекание порошка твердого электролита в таблетке для обеспечения химической связи между зернами [4]. Нами использовалась двухэлектродная экранированная измерительная ячейка зажимной конструкции. Рабочий электрод и противэлектрод располагались на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами, что позволяет с высокой точностью определить удельную электропроводность исследуемого образца.

Ионную проводимость рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (2)$$

где  $h$  – толщина таблетки;  $d$  – диаметр таблетки;  $R$  – сопротивление таблетки, которое можно определить из измерений импеданса, как его действительную составляющую  $Z'$  при частотах, где мнимая составляющая  $Z''$  проходит через локальный минимум. В поликристаллических материалах, каковыми являются синтезированные твердые электролиты, общее сопротивление образца  $R_{total}$  представляет собой сумму объемного сопротивления зерен  $R_{bulk}$  и сопротивления границ зерен  $R_{gb}$  (рис. 1).

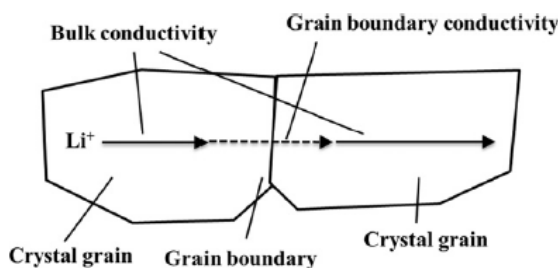


Рис. 1. Механизм проводимости по иону Li<sup>+</sup> в твердом электролите [5]

Примеры годографов импеданса синтезированных нами твердых электролитов со структурой NASICON состава Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены далее на рисунках и обсуждаются в тексте.

На рисунке 2 показан импедансный спектр Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, синтезированного из водно-пероксидного прекурсора, построенный на комплексной плоскости  $Z''=f(Z')$ . Спектр импеданса в данном случае представлял собой единичную полуокружность, смещенную вдоль действительной оси относительно начала координат. Для твердого электролита с высокой ионной проводимостью при использовании блокирующих электродов полуокружность в высокочастотном (МГц) диапазоне, обусловленная объемным импедансом, обычно закрывается областью зернограницного импеданса [3]. Исчезновение полуокружности объемного импеданса на годографе (рис.2) можно приписать очень низкому сопротивлению зерен Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Величину объемного  $R_{bulk}$  и общего  $R_{total}$  сопротивления твердого электролита рассчитывали экстраполяцией левой и правой частей полуокружности на ось активных сопротивлений ( $Z'$ ) соответственно. Значение зернограницного сопротивления  $R_{gb}$  является разницей между общим  $R_{total}$  и объемным  $R_{bulk}$  сопротивлением электролита (рис.3). Удельную объемную ( $\sigma_{bulk}$ ) и общую ( $\sigma_{total}$ ) проводимость рассчитывали по формуле (2) с учетом размеров таблетки Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Частота релаксации, соответствующая максимуму полуокружности на годографе импеданса для чистой фазы со структурой NASICON, обычно выше 10<sup>5</sup> Гц при комнатной температуре [6].



Объемная ионная проводимость  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$   $\sigma_{\text{bulk}}$  составила  $9 \cdot 10^{-4}$  См/см при  $20^\circ\text{C}$ , что соответствует максимальным значениям для титанофосфата лития-алюминия, а общая удельная проводимость  $\sigma_{\text{total}}$  составила  $6 \cdot 10^{-5}$  См/см.

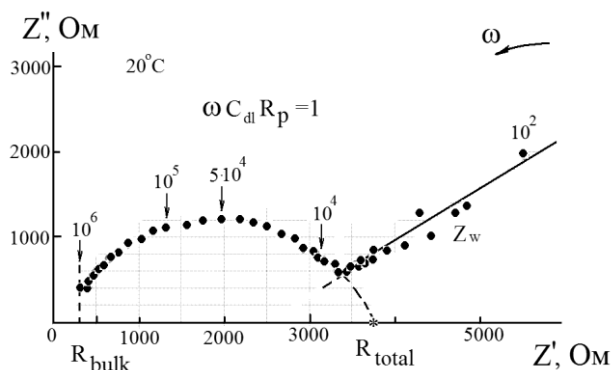


Рис.2. Годограф импеданса таблетки  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированного из водно-пероксидного прекурсора (таблетка диаметром 1.045 см, высотой 0.242 см)

Общая проводимость  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  из-за высокого сопротивления границ зерен на 1-2 порядка ниже, чем проводимость зерен. Это известная проблема для поликристаллических материалов, которая сдерживает практическое использование литийпроводящих твердых электролитов, в частности, в литий-ионных аккумуляторах. Наиболее ярко иллюстрируют это положение далее годографы импеданса на примере германофосфата лития-алюминия  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (рис.3, 4).

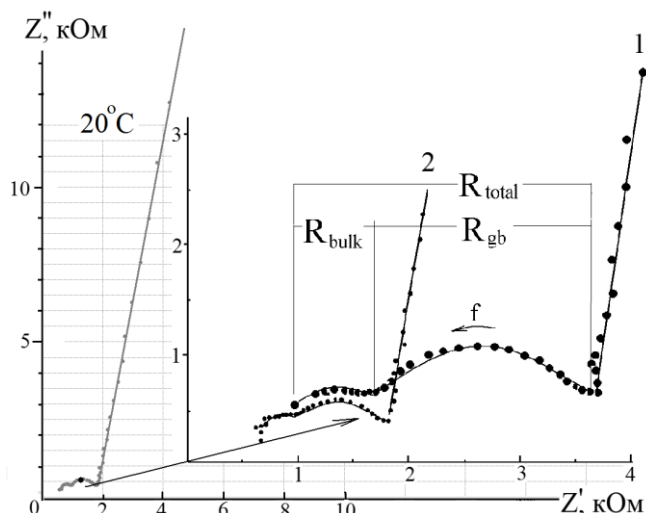


Рис.3. Годограф импеданса  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированного из раствора-прекурсора, после спекания при  $900^\circ\text{C}$  в интервале частот  $10^2$ - $2 \cdot 10^6$  Гц. На вставке – высокочастотный ( $10^3$ - $2 \cdot 10^6$  Гц) участок годографа

На рисунке 3 представлен годограф импеданса  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированного из растворов-прекурсоров после спекания при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в диапазоне частот  $10^2$ - $2 \cdot 10^6$  Гц. В результате спекания таблеток были получены образцы с плотностью 87-90%. На вставке высокочастотный участок годографов таблеток  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  с одинаковыми геометрическими размерами и одинаковой плотностью (кривая 1 и 2) существенно отличаются друг от друга. По данным РФА, в образце, представленном на кривой 1, присутствует в незначительном количестве непроводящая примесь  $\text{GeO}_2$ , которая может сегрегироваться в отдельную фазу на межкристаллитной границе, повышая зернограничное сопротивление  $R_{\text{gb}}$  в 2 раза, что приводит к повышению общего сопротивления образца  $R_{\text{total}}$  и, следовательно, к снижению ионной проводимости.

На рисунке 4 представлены годографы импеданса твердого электролита  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированного из жидкофазного прекурсора. Таблетки порошка  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  для измерений спекали в течение 5 ч при температуре  $800^\circ\text{C}$  (годограф а) и  $900^\circ\text{C}$  (годограф б). На рис.4а отчетливо видны две слабо разделенные окружности с высоким сопротивлением. Очевидно, что температура  $800^\circ\text{C}$  недостаточна для получения монолитной таблетки с удовлетворительной плотностью (плотность составляла 75% от теоретической). На рис.4б представлен годограф таблетки  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , которую спекали при температуре  $900^\circ\text{C}$ . В результате спекания при  $900^\circ\text{C}$  была достигнута плотность таблетки 85% от теоретической. Повышение плотности таблетки создает непрерывную сеть перколяции и эффективный контакт

между зернами и, как следствие, обеспечивается максимальное значение ионной проводимости ( $4.6 \cdot 10^{-4}$  См/см) [4]. Кроме того, при этом происходит рост зерен кристаллитов, о чем свидетельствует практически отсутствие на годографе второй окружности в области средних частот ( $10^4$ - $10^5$  Гц), которая характеризует сопротивление границ зерен. Для подтверждения были проведены исследования микроструктуры порошков и таблеток  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  методом SEM-микроскопии. Результаты представлены на рис.5.

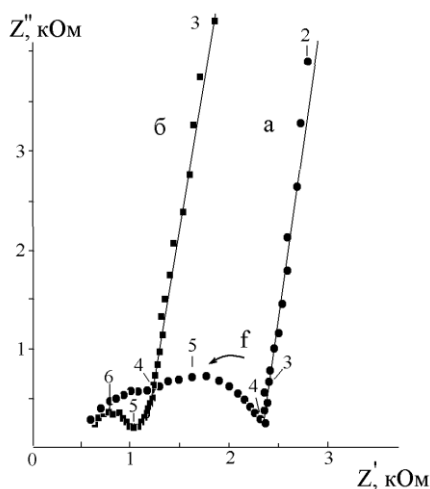


Рис.4. Годографы импеданса  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , синтезированного из раствора-прекурсора после спекания при различной температуре: а –  $800^\circ\text{C}$ ; б –  $900^\circ\text{C}$ . Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц

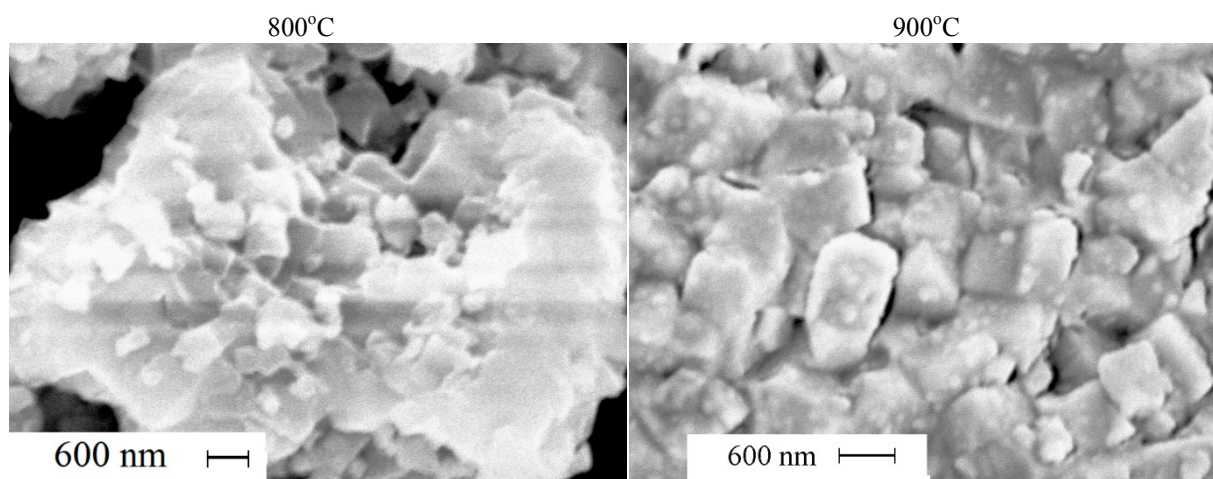


Рис.5. Электронные микрофотографии порошка  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  после спекания в интервале  $800$ - $900^\circ\text{C}$

Таким образом, в электрохимических исследованиях твердых электролитов импедансная спектроскопия играет огромную роль, а ее возможности с появлением современных приборов значительно возрастают. Однако следует принимать во внимание разнообразные отклики в зависимости от природы изучаемого образца и совокупности условий эксперимента. Информация о микроструктуре и составе твердого электролита дает возможность сделать выбор в пользу той или иной эквивалентной схемы для интерпретации спектра импеданса.

#### Литература

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т.1. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
2. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
3. Lithium ion-conducting glass-ceramics of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$  ( $x=0.0$ - $0.20$ ) with good electrical and electrochemical properties / X. Xu, Z. Wen, X. Wu, X. Yang, Z. Gu // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, № 9. P. 2802-2806.
4. Lithium conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  obtained via solution chemistry / S. Dulaud, A. Paillasa, L. Puech et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. P. 1145-1153.
5. Kotobuki M., Koishi M. Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources // Ceram. International. 2013. Vol. 39. P. 4645-4649.

6. Cretin M., Fabry P. Comparative study of lithium ion conductors in the system  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ti}$  or  $\text{Ge}$  and  $0 \leq x \leq 0.7$  for use as  $\text{Li}^+$  sensitive membranes // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2931-2940.

#### **Сведения об авторах**

**Куншина Галина Борисовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kunshina@chemy.kolasc.net.ru

**Ефремов Вадим Викторович;**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, efremov@chemy.kolasc.net.ru

**Беляевский Александр Трифонович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

**Kunshina Galina Borisovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kunshina@chemy.kolasc.net.ru

**Efremov Vadim Victorovich ,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov@chemy.kolasc.net.ru

**Belyaevsky Aleksandr Trifonovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546.284+544.7

## **ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

**И.В. Лоухина, А.Ю. Бугаева, Б.Н. Дудкин**

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия.*

#### **Аннотация**

Органомодифицированные слоистые силикаты используют в качестве высокоэффективных наполнителей в производстве композиционных материалов, реологических добавок в буровых растворах, прекурсоров для получения мезопористых материалов, сорбентов для очистки воды и почв. Классический способ получения органоимодифицированных слоистых силикатов предполагает процесс ионного обмена в жидкой фазе межслоевых катионов силиката на органические катионы. Реализация альтернативного механохимического способа привлекательна для внедрения в промышленности, так как характеризуется простотой в исполнении и экономичностью. В работе впервые предложен одностадийный механохимический способ синтеза органоимодифицированного силиката магния из смеси гидроксида магния, ксерогеля диоксида кремния, фторида лития и гексадецилтриметиламмоний бромид.

#### **Ключевые слова:**

*органоимодифицированный силикат магния, механохимический синтез, гексадецилтриметиламмоний бромид.*

## **OBTAINING OF ORGANICALLY MODIFIED MAGNESIUM SILICATE BY MECHANOCHEMICAL WAY**

**I.V. Loukhina, A.Yu. Bugaeva, B.N. Dudkin**

*Komi Science Centre of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia*

#### **Abstract**

Organically modified layered silicates are used as nanofillers in polymer nanocomposites, as an effective thickening and gelling agents in paints, lubricants, ointments, as rheological additives in drilling fluids, as precursors for mesoporous materials and as adsorbents for purification of water and soils. The classical way to obtain organically modified layered silicates is substitution of interlayer cations of natural or synthetic silicate by organic cations proceeding in the liquid phase. Implementation of alternative mechanochemical way is attractive for industry, because it is characterized with simplicity and economy. For the first time the one-stage mechanochemical method of synthesis of organically modified magnesium silicate

from mixture of magnesium hydroxide, silica xerogel, lithium fluoride and hexadecyltrimethylammonium bromide has been proposed.

**Keywords:**

*organically modified magnesium silicate, mechanochemical synthesis, hexadecyltrimethylammonium bromide.*

Механохимические способы повышения реакционной способности твердых тел широко используются в химии неорганических веществ и химии полимеров [1]. В последнее десятилетие наблюдается рост использования механообработки для органических систем [2]. Достоинства механохимических способов синтеза: простота исполнения, высокая производительность, экономичность, минимизация или отсутствие отрицательного воздействия на окружающую среду делают их привлекательными для внедрения в промышленности [1].

Важными компонентами, используемыми при производстве современных композиционных материалов, являются слоистые силикаты, модифицированные четвертичными аминами (органоглины). Органоглины высокоэффективны в процессах очистки воды и почв от фенола и его производных, нефти, нефтепродуктов, пестицидов, гербицидов, тяжелых металлов и др. [3]. Органомодифицированные слоистые силикаты выступают в качестве реологических добавок при бурении скважин, прекурсоров при получении мезопористых материалов.

При механохимическом синтезе слоистых силикатов магния [4, 5] эффективным является метод мягкого механохимического синтеза, заключающийся в активации смесей твердотельных соединений, содержащих гидроксильные группы, связанную воду (гидроксиды, кислоты, основные и кислые соли, кристаллогидраты).

Механохимическую обработку природного монтмориллонита с органическим модификатором проводили всухую в агатовой ступке [6], в присутствии растворителя в миксере с высоким усилием сдвигового воздействия [7]. Синтетический монтмориллонит совместно с N-метил-8-гидроксихинолинметилсульфатом обрабатывали в планетарной мельнице [8].

Работы по одновременному механохимическому синтезу силиката магния и модификации его органическими соединениями в литературных источниках отсутствуют.

Цель работы – проведение механохимического синтеза органомодифицированного силиката магния и характеристика полученного продукта.

Механохимическую обработку смеси свежеприготовленного гидроксида магния, ксерогеля диоксида кремния, фторида лития и гексадецилтриметиламмоний бромид проводили в вибрационной мельнице MLW KM-1 (ГДР). Синтезы осуществляли в дискретном и непрерывном режимах в течение 50-70 ч без добавления воды и в присутствии воды. Полученные образцы отмывали водой, высушивали при температуре 60°C до постоянной массы.

На основании результатов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной калориметрии определено, что регулирование условий проведения синтеза позволяет получать продукты, различающиеся степенью упорядоченности структуры и размерами частиц.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа продуктов непрерывного и дискретного механохимического синтеза установлено, что катионы гексадецилтриметиламмония локализованы как на поверхности силикатных слоев, так и в межслоевом пространстве силиката.

Установлена горизонтальная монослойная ориентация катионов гексадецилтриметиламмония в межслоевом пространстве органомодифицированного продукта, полученного в режиме непрерывного механохимического синтеза.

Механохимический синтез органомодифицированного (катионами гексадецилтриметиламмония) силиката магния протекает только в присутствии воды, что подтверждает предложенные ранее схемы формирования структуры слоистого силиката магния [5] и органомодифицированного силиката магния [9].

**Литература**

1. Хайнике Г. Трибохимия: пер. с англ. М.: Мир, 1987. 584 с.
2. Bowmaker G.A. Solvent-assisted mechanochemistry // Chemical Communications. 2012. Vol. 49. P. 334-348.
3. de Paiva L.B., Morales A.R., Díaz F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications // Applied Clay Science. 2008. Vol. 42. P. 8-24.
4. Возможности обменных механохимических реакций в синтезе силикатов магния / Л.Г. Каракчиев, Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев, О.Б. Винокурова // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 591-596.
5. Дудкин Б.Н., Васютин О.А. Синтез силиката магния термообработкой золь и механической активацией твердых компонентов // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 5. С. 721-725.
6. Formation of organoammonium-montmorillonites by solid-solid reactions / M. Ogawa, K. Kato, K. Kuroda, S. Kato // Chemistry Letters. 1990. Vol. 19, № 1. P. 71-74.
7. Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities / I.K. Breakwell, J. Homer, M.A.M. Lawrence, W.R. McWhinnie // Polyhedron. 1995. Vol. 14, № 14. P. 2511-2518.
8. Adsorption and desorption of N-methyl 8-hydroxy quinoline methyl sulfate on smectite and the potential use of the clay-organic product as an ultraviolet radiation collector / M.A. Vicente, M. Sanchez-Camazano, M.J. Sanchez-Martin, M. Del Arco, C. Martin, V. Rives, J. Vicente-Hernandez // Clays and Clay Minerals. 1989. Vol. 37. P. 157-163.
9. Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю. Синтез органомодифицированного слоистого силиката магния золь-гель способом // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 10. С. 1505-1510.

## Сведения об авторах

**Лоухина Инна Владимировна,**

к.х.н., Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия, loukhina-iv@chemi.komisc.ru

**Бугаева Анна Юлиановна,**

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия, bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

**Дудкин Борис Николаевич,**

к.х.н., Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г.Сыктывкар, Россия, dudkin-bn@chemi.komisc.ru

**Loukhina Inna Vladimirovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia, loukhina-iv@chemi.komisc.ru

**Bugaeva Anna Yulianovna,**

Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia, bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

**Dudkin Boris Nikolaevich,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the RAS, Syktyvkar, Russia, dudkin-bn@chemi.komisc.ru

УДК 539.26

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ FeCoPB

*Л.А. Луговская, Р.Н. Осауленко, А.М. Гришин, В.С. Игнахин*

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

### Аннотация

Методами рентгенографического анализа исследуются структурные особенности и процесс кристаллизации быстрозакаленных аморфных металлических лент  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  с  $\xi=25, 32, 35$  at.%. Показано, что дифракционная картина, полученная для аморфных металлических лент состава  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$ , соответствует суперпозиции картин рассеяния двух кристаллических фаз FeCoPB и  $\alpha$ -FeCo, но ближний порядок в аморфных лентах в большей степени формируется по типу фазы FeCoPB. При отжиге происходит кристаллизация образцов с образованием  $\alpha$ -FeCo-, FeCoPB- и FeCoP-фаз. На начальной стадии образуются зародыши кристаллизации с малыми областями когерентного рассеяния, затем при повышении температуры идет преимущественная кристаллизация фазы  $\alpha$ -FeCo. Методом Ритвельда проведено уточнение процентного содержания фаз и их структурных параметров.

### Ключевые слова:

*металлические стекла, рентгеноструктурный анализ, полнопрофильный анализ, ближний порядок.*

## X-RAY DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURE OF METALLIC GLASSES BASED ON FeCoPB

*L.A.Lugovskaya, R.N.Osaulenko, A.M.Grishin, V.S.Ignakhin*

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

### Abstract

X-ray diffraction (XRD) has been employed to study crystallization process and phase formation in the series of rapidly solidified metallic glasses  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  with  $\xi = 25, 32, 35$  at.%. XRD pattern in as-cast  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  melt spun ribbons is the superposition of scattering patterns of two crystal phases: FeCoPB and  $\alpha$ -FeCo. The short-range order in amorphous alloys in a greater degree is formed by the FeCoPB phase. Annealing in protective atmosphere causes crystallization of amorphous ribbons. In the initial stage, simultaneous formation of small  $\alpha$ -FeCo, FeCoPB, and FeCoP nuclei occurs. Then, at temperature increase, the  $\alpha$ -FeCo phase crystallizes primarily. Refinement of the content of crystal phases and their structural parameters has been carried out by Rietveld method.

### Keywords:

*metal glasses, XRD analysis, Rietveld method, short-range order.*

Быстрозакаленные аморфные металлические ленты благодаря таким уникальным магнитным свойствам, как малая коэрцитивная сила, большие значения намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, находят широкое применение в области электроники в качестве функционального материала для сенсоров и датчиков слабых

магнитных полей, магнитных экранов, сердечников высокочастотных трансформаторов. В настоящее время среди множества магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов наилучшее сочетание свойств достигнуто в лентах на основе Fe-Co-Ni, полученных методом быстрой закалки из жидкого состояния [1-3]. Широко известны, коммерциализированы и промышленно выпускаются ленты номинального состава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . В работах [4, 5] показано, что замещение Ni на Co в лентах номинального состава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  приводит к улучшению магнитных свойств. При этом исследование структуры лент и влияние вариаций состава на структуру не проводилось.

В данной работе проводилось рентгенографическое исследование кинетики кристаллизации и структуры  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  с  $\xi=25, 32, 35$  at.%. Ленты получались быстрой закалкой жидкого расплава. Для этого заготовка, полученная индукционной плавкой смеси химически чистых Fe, Co, B и  $Co_2P$  в аргоновой атмосфере, нагревалась индуктором в атмосфере Ag до температуры, превышающей на 100-120 К температуру плавления ( $T_m=1313$  К), после чего сплав выдавливался через сопло в кварцевой ампуле на наружную поверхность быстро вращающегося массивного медного колеса. Полученные таким образом ленты являются рентгеноаморфными.

Рентгенографирование образцов проводилось на  $CuK_{\alpha}$ -излучении в геометрии на отражение и  $MoK_{\alpha}$ -излучении в геометрии на просвет в интервале углов  $2\theta$  ( $27-102^\circ$  для  $CuK_{\alpha}$ - и  $(2-145^\circ)$  для  $MoK_{\alpha}$ -излучения. Использовался автоматический метод регистрации распределения интенсивности рассеяния с постоянным шагом по углу рассеяния  $2\theta$ .

На рисунке 1 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния для образцов  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  с  $\xi=25, 32, 35$ , полученные на  $MoK_{\alpha}$ -излучении. Видно, что ход кривых для всех трех составов лент идентичен. Поскольку рассеивающие способности атомов Fe и Co имеют схожие значения, то изменение концентрации атомов Fe и Co в образцах не оказывает влияния на интенсивность рентгеновской дифракционной картины. Смещения первого пика, который определяет ближайшее расстояние между атомами, также не наблюдается, так как атомы Fe и Co имеют близкие по значениям атомные радиусы ( $r_{Fe}=1.26$  Å,  $r_{Co}=1.25$  Å). Три широких пика и плечо при  $2\theta\sim 41^\circ$  соответствуют отражениям (110), (211), (220) и (222) фазы  $\alpha$ -FeCo [4, 5]. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, рассчитанный из полуширины отражения (110) составляет  $\sim 16$  Å.

Однако видно, что ход кривой интенсивности рассеяния не полностью соответствует фазе  $\alpha$ -FeCo. Было установлено, что дифракционная картина, полученная для аморфных металлических лент состава  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$ , соответствует по положению и интенсивности диффузных максимумов суперпозиции картин рассеяния двух кристаллических фаз FeCoPB и  $\alpha$ -FeCo.

Результаты эксперимента были обработаны с использованием метода Уоррена – Финбака. Из экспериментальных зависимостей интенсивности рассеяния  $I$  от длины дифракционного вектора  $s=4\pi\sin\theta/\lambda$  рассчитывались функции  $H(s)$ , являющиеся подынтегральными для расчета кривой распределения парных функций  $D(r)$ . Экспериментальную функцию  $D(r)$  можно представить в виде суммы функций парного взаимодействия атомов  $P_{ij}(r)$ , домноженных на отношение координационного числа к радиусу соответствующей координационной сферы. Парная функция  $P_{ij}(r)$  по своему физическому смыслу обозначает распределение электронной плотности одной отдельно взятой парой атомов  $i, j$ .

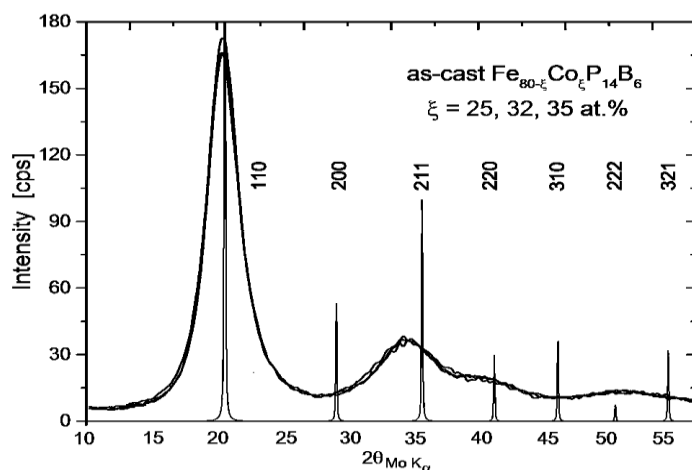


Рис.1. Кривые распределения интенсивности рассеяния исходных лент  $Fe_{80-\xi}Co_{\xi}P_{14}B_6$  с  $\xi=25, 32, 35$  at. % ( $MoK_{\alpha}$ -излучение)

Значения парных функций в зависимости от расстояния  $r$  рассчитываются из известных данных о функциях атомного рассеяния атомов. Детально методика введения поправок в экспериментальные кривые и расчета  $H(s)$  и  $D(r)$  изложена в работах [6, 7]. Функция  $D(r)$  осциллирует около прямой  $2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j$ , наклон которой обусловлен средним значением электронной плотности  $\rho_e$  исследуемого материала. Затухание осцилляций  $D(r)$  относительно этой прямой после некоторого значения  $r$  определяет дальность корреляции в аморфных веществах. В нашем случае затухание кривой распределения парных функций происходит при

$r=16-17 \text{ \AA}$ , что согласуется с размерами областей когерентного рассеяния, рассчитанными из ширины первого пика на кривой интенсивности рассеяния. Для всех трех составов функция  $D(r)$  имеет идентичный вид.

Для кристаллических фаз и  $\alpha\text{-FeCo}$ , и  $\text{FeCoPB}$  из координат атомов были рассчитаны радиусы координационных сфер  $r_{ij}$  и координационные числа  $N_{ij}$  пар атомов и построены теоретические кривые распределения парных функций  $D(r)$ . Расчет кривых  $D(r)$  для кристаллических фаз проводился до  $r=7 \text{ \AA}$  с размытием радиусов координационных сфер  $\sigma_{ij} = 0.1 \text{ \AA}$ . На рис.2 видно, что положение максимумов на экспериментальной кривой  $D(r)$  лучше согласуется с таковыми для кристаллической фазы  $\text{FeCoPB}$ .

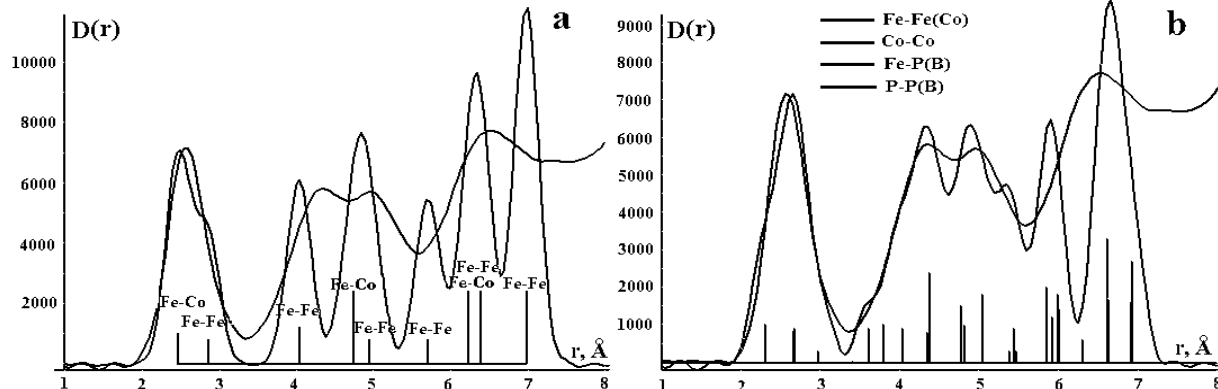


Рис.2. Кривые распределения парных функций  $D(r)$ , рассчитанные для исследуемого образца  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{35}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и кристаллических фаз  $\alpha\text{-FeCo}$  (a) и  $\text{FeCoPB}$  (b). Обозначен вклад пар атомов в теоретическую функцию  $D(r)$

Отжиг образцов проводился в атмосфере аргона при температуре 873 К, скорость отжига составляла  $40^\circ/\text{мин}$ . На рис.3 представлены кривые распределения интенсивности рассеяния отожженных образцов  $\text{Fe}_{80-\xi}\text{Co}_\xi\text{P}_{14}\text{B}_6$  в сравнении с рентгенограммами исходных лент. Видно, что при отжиге происходит образование метастабильных кристаллических фаз. Рентгеновский дифракционный анализ показал (рис.4), что при отжиге лент происходит образование двух основных кристаллических фаз: о.ц.к.  $\alpha\text{-FeCo}$  (ICSD-56273) и тетрагональной  $\text{FeCoPB}$ , аналогичной фазе  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (ICSD-614132). В отожженном образце  $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{25}\text{P}_{14}\text{B}_6$  наблюдается уменьшение концентрации фазы  $\alpha\text{-FeCo}$  и увеличение концентрации фазы  $\text{FeCoPB}$  (рис.3).

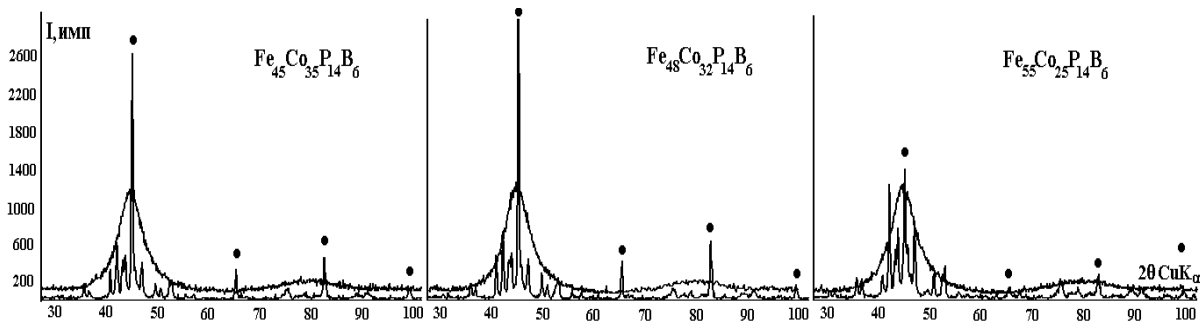


Рис.3. Кривые распределения интенсивности рассеяния отожженных образцов  $\text{Fe}_{80-\xi}\text{Co}_\xi\text{P}_{14}\text{B}_6$  с  $\xi=25, 32, 35$  в сравнении с рентгенограммами исходных лент ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение),  $T_{\text{отжига}} = 873 \text{ К}$ ,  $\bullet$  – линии фазы  $\alpha\text{-FeCo}$

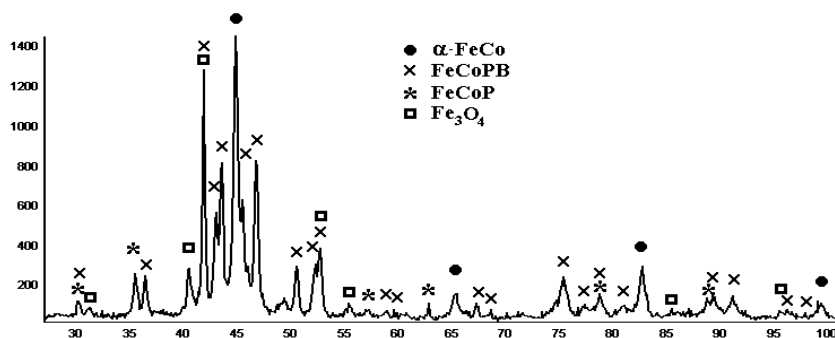


Рис.4. Качественный фазовый анализ лент на примере кривой распределения интенсивности рассеяния отожженным образцом  $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{25}\text{P}_{14}\text{B}_6$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение)

Методом Ритвельда было проведено уточнение процентного содержания фаз и их структурных параметров (табл.). Структурные данные для фазы FeCoPB получены с использованием изоморфного замещения атома никеля в соединении Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> (ICSD-614132) на кобальт. На рентгенограмме имеется неидентифицированный максимум вблизи 49°.

Фазы и их процентное содержание в образцах

Состав ленты	Fe <sub>45</sub> Co <sub>35</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	Fe <sub>48</sub> Co <sub>32</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	Fe <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>
<i>Rwp</i> (%), <i>Rp</i> (%)	5.42, 11.72	14.77, 11.34	11.20, 8.32
α-FeCo (ICSD-56273)	94%	78%	50.2%
FeCoPB (ICSD-614132)	3.8%	13.2%	44.8%
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (ICSD-158741)	0.3%	2.3%	1.6%
CoFeP (ICSD-622955)	1.9%	6.5%	3.4%

**Примечание.** Температура отжига 873 К. *Rwp* – взвешенный *R*-фактор; *Rp* – профильный *R*-фактор

Для выявления характера кристаллизации аморфных лент было проведено рентгеноструктурное исследование ленты состава Fe<sub>45</sub>Co<sub>35</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> при различных температурах изотермического отжига (рис.4). Установлено, что при температуре отжига 650 К кристаллизации не наблюдается, картина рассеяния сохраняет аморфный вид (рис.1), при температуре 714 К происходит кристаллизация образца с одновременным образованием α-FeCo-, FeCoPB- и FeCoP-фаз. На данном этапе формируются зародыши кристаллизации с малыми областями когерентного рассеяния, что обуславливает размытость дифракционных максимумов на кривой интенсивности рассеяния (рис.5). Концентрации фаз α-FeCo и FeCoPB при этом составляют значения 90.5 и 7.1% соответственно. Аналогичная картина наблюдается при температурах 724 и 734 К. При 873 К происходит увеличение интенсивности дифракционных пиков α-FeCo-фазы, т.е. идет преимущественная кристаллизация данной фазы. Концентрации фаз при этом α-FeCo и FeCoPB составляют 94 и 3.8% соответственно (табл.).

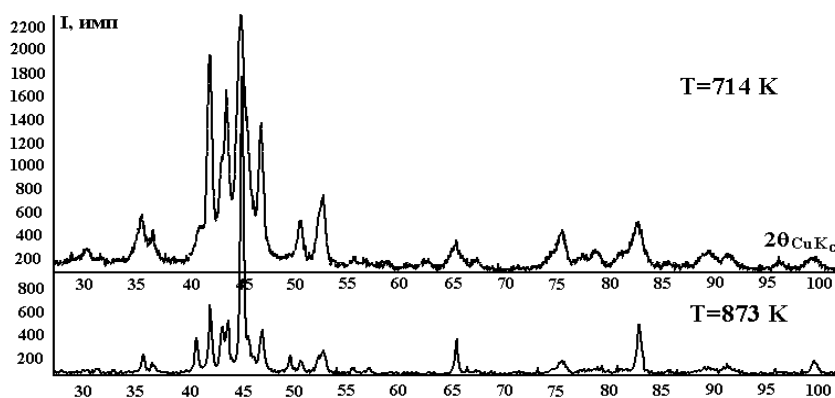


Рис.5. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцом Fe<sub>45</sub>Co<sub>35</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>, отожженным при температуре 714 и 873 К (CuK<sub>α</sub>-излучение)

Таким образом, структурный анализ показал, что дифракционная картина, полученная для аморфных металлических лент состава Fe<sub>80-ξ</sub>Co<sub>ξ</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> (at. %), соответствует суперпозиции картин рассеяния двух кристаллических фаз FeCoPB и α-FeCo, но ближний порядок в аморфных лентах в большей степени формируется по типу фазы FeCoPB. При отжиге происходит кристаллизация образцов с образованием α-FeCo-, FeCoPB- и FeCoP-фаз. На начальной стадии образуются зародыши кристаллизации с малыми областями когерентного рассеяния, затем, при повышении температуры, идет преимущественная кристаллизация фазы α-FeCo.

#### Литература

- McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Progress in Materials Science. 1999. Vol. 44, №. 4. P. 291-433.
- Hasegawa R. Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 304, №. 2. P. 187-191.
- Structural modification and phase transformation kinetics: crystallization of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> eutectic alloy / B. Gu et al. //Journal of Materials Science. 2014. Vol. 49, №. 2. P. 842-857.
- Processing and properties of soft magnetic Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy / M. Hollmark, V.I. Tkatch, A.M. Grishin, S.I. Khartse // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. Vol. 37. P. 2278.
- Tkatch V.I., Grishin A.M., Khartsev S.I. Delayed nucleation in Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> metallic glass // Materials Science and Engineering. 2002. A337. P. 187-193.



6. The short-range order of anodic amorphous oxide films of Ta and Nb / L.A. Aleshina, V.P. Malinenko, A.D. Phouphanov, N.M. Yakovleva // Journal of Non-Crystalline Solids. 1986. Vol. 87. P. 350-360.
7. Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 88 с.

#### **Сведения об авторах**

**Луговская Любовь Александровна,**

к.физ.-мат.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, Liubov\_L@mail.ru

**Осауленко Роман Николаевич,**

к.физ.-мат.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, oroman@psu.karelia.ru

**Гришин Александр Михайлович,**

д.физ.-мат.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, info@inmatech.com

**Игнахин Владимир Станиславович,**

к.физ.-мат.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, art101@mail.ru

**Lugovskaya Liubov Alexandrovna,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, Liubov\_L@mail.ru

**Osaulenko Roman Nikolaevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, oroman@psu.karelia.ru

**Grishin Alexandr Mikhailovich,**

Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, info@inmatech.com

**Ignakhin Vladimir Stanislavovich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, art101@mail.ru

УДК 537.9

## **ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И РЕЗИСТИВНАЯ ПАМЯТЬ В АНОДНЫХ ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**В.П. Малиненко, О.В. Спири, Н.В. Антонова**

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

#### **Аннотация**

Рассмотрены вопросы фотоотклика и электрических свойств переключения и памяти в анодных оксидах переходных металлов – тантала, ниобия и титана. Показано, что в оксидах ниобия и тантала возникает фотоЭДС в среднем ультрафиолетовом диапазоне. В оксидах ниобия и титана наблюдается эффект переключения и резистивной памяти, основанный на ионных и электронных процессах в нестехиометрическом оксиде, усиленный введением анионов алюминия и водорода.

#### **Ключевые слова:**

*фотопроводимость, широкозонные материалы, фоточувствительность, УФ-диапазон, переключение, резистивная память, анодные оксиды переходных металлов.*

## **PHOTOCONDUCTIVITY AND RESISTIVE MEMORY IN ANODIC OXIDES OF TRANSITION METALS**

**V.P. Malinenko, O.V. Spirin, N.V. Antonova**

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

#### **Abstract**

The paper deals with photoresponse and electrical properties of switching and memory in anodic oxides of transition metals (tantalum, niobium and titanium). It has been shown that the photovoltage in average ultraviolet range arises in niobium and tantalum oxides. The effect of switching and resistive memory based on the ionic and electronic processes in non-stoichiometric oxide has been observed in niobium and titanium oxides.

#### **Keywords:**

*photoconductivity, wide-band gap materials, photosensitivity, ultra-violet, switching, resistive memory, anodic oxides of transition metal.*

Оксиды переходных металлов широко используются в элементах электронной техники, в оптике, микро-наноэлектронике. Наряду с традиционным использованием анодных оксидов Ta и Nb в качестве диэлектрика в оксидно-полупроводниковых конденсаторах, пленочные структуры на основе оксида тантала находят

применение как диэлектрик во flash-памяти, а ниобия в резистивной памяти (ReRAM). Такой широкий спектр использования тонких пленок оксидов переходных металлов связан с широким спектром электрофизических и структурных свойств этих оксидов. Известно [1], что электрофизические свойства оксидов зависят от катион-анионного соотношения его молекулярной единицы, характеризующей нестехиометрию этих соединений. Для оксидов титана, молибдена, вольфрама, ванадия известны гомологические ряды или ряды Магнелли, описывающие состав для различных значений содержания катиона в формульной единице, например  $Ti_nO_{2n-1}$  или  $Mo_nO_{3n-1}$ . Нестехиометрия по кислороду определяет концентрацию кислородных вакансий и связанный с нею электронный перенос. Наряду с электронным, благодаря кислородным вакансиям, возможен и ионный перенос [2]. Большинство пленочных оксидов обладает высокой долей ионной связи и большой шириной запрещенной зоны ( $>2$  эВ) с характерным для неупорядоченных материалов распределением ловушек в запрещенной зоне и хвостами плотности состояний вблизи границ зон. Широкая запрещенная зона сдвигает край собственного поглощения в коротковолновую область спектра.

В работе рассматриваются вопросы возможности реализации в анодных оксидах ниобия, тантала и титана эффекта переключения и памяти, возможности использования широкозонных анодных оксидов в качестве фоточувствительных материалов для среднего ультрафиолета. Электрохимический метод получения анодных оксидов металлов, широко применяемый в конденсаторостроении, является простым и доступным способом создания структурных элементов МДМ для реализации указанных электрических и оптических свойств.

Оксидные пленки были получены окислением в водных растворах электролитов до заданных напряжений в гальваностатическом, вольтстатическом или смешанном режимах при разных плотностях токов от 1 до 50  $ma/cm^2$  в зависимости от назначения. Толщина пленок  $h$  оценивалась по полному заряду  $Q$  в процессе формирования  $h = \lambda \frac{QM}{2nF\rho}$ , где  $\lambda$  – выход по току, в соответствии с законом Фарадея [3] и по

интерференционному спектру, полученному при зеркальном и диффузном отражениях на спектрофотометре СФ-56. Спектральные зависимости фототока и фотоЭДС получены с использованием монохроматора МДР-2 с дифракционной решеткой 1200 шт/мм при освещении входной щели ксеноновой лампой ДКЭСл-1000. Спектральная плотность источника излучения измерялась с помощью прецизионного высокоскоростного спектрометра AvaSpec-2048FT-2DT в диапазоне длин волн 200-800 нм. Регистрация фототока проводилась с использованием кварцевой кюветы с платиновым катодом с окном и заформованной в смешанном режиме до напряжений 80-100 В и остаточных токах меньше 10  $мкА/см^2$  полированной танталовой и ниобиевой жестию. Спектр пропускания электролита кюветы контролировался на спектрометре СФ-56 и пропускал от 70-90% излучения в диапазоне от 240 нм.

На рисунке 1а, б представлены спектры фототока структуры Pt- электролит (0.01N  $H_2SO_4$ ) – оксид Ta(Nb) – Ta(Nb). Из зависимости фототока по краю поглощения оценивалась ширина запрещенной зоны оксидов тантала и ниобия. Их величины составили 4.4 эВ – для оксида тантала и 3.4 эВ – для оксида ниобия. Кривые фотоотклика получены в результате нормировки измеренного фототока к спектральному распределению интенсивности излучения на выходе монохроматора. При измерении фотоЭДС получены спектральные вольтовые чувствительности пленочных оксидов ниобия и тантала, приведенные на рис.2а, б. Полуширина кривой занимает диапазон 290-330 нм. И изменяется от 5 до 10 В/Вт. Для оксида тантала диапазон вольтовой чувствительности составляет 240-310 нм (рис.2а) и достигает 200 мкВ в максимуме.

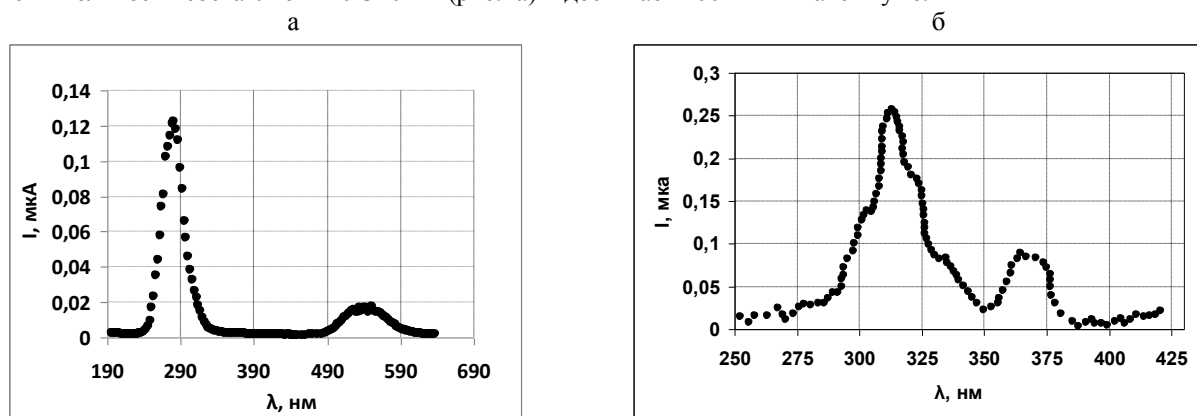


Рис.1. Спектр фототока для структуры Pt-0.01N  $H_2SO_4$  – оксид Ta-Ta (а) и Nb-Nb (б)

Спектральное распределение интенсивности излучения Солнца на уровне моря и лампы ДКСЛ-1000 подобны, что позволяет говорить о возможности использования фоточувствительных свойств оксидов ниобия и тантала в УФ-диапазоне для регистрации излучения, а возможности преобразования солнечной энергии за пределами атмосферы в электрическую.

На структурах с анодной оксидной пленкой титана и ниобия для получения переключения из высокоомного состояния в низкоомное с памятью снимались динамические и статические ВАХ с использованием осциллографов и последующего преобразования аналоговых сигналов в цифровые и

регистрации вида сигнала на компьютере. Для снятия динамических характеристик использовался синусоидальный сигнал генератора частотой 50 Гц с последующим усилением до 25 В.

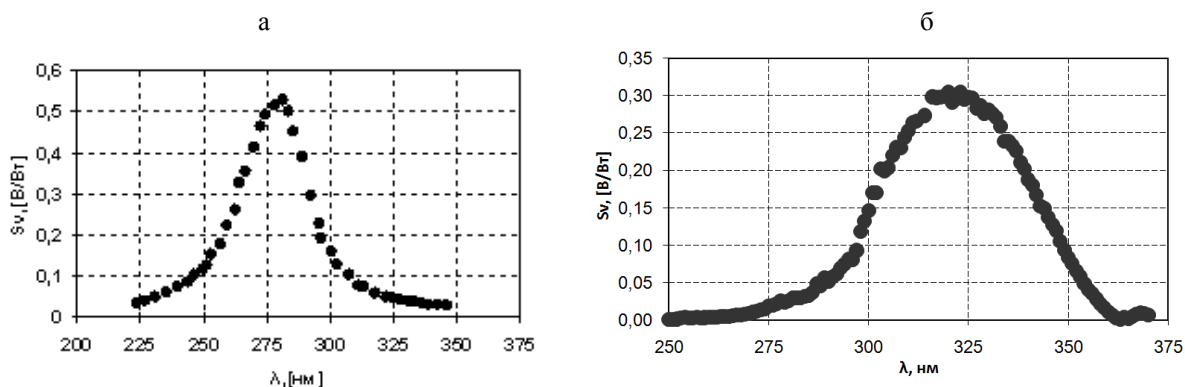


Рис.2. Вольтовая чувствительность для пленочного оксида тантала (а) и ниобия (б)

Для статических характеристик использовался генератор напряжения с линейной разверткой напряжения со скоростью 1 В/с и ограничением по току до 3 ма. Вид ВАХ с пороговым переключением для оксидов ниобия и титана подобны и приведены на рис.3.

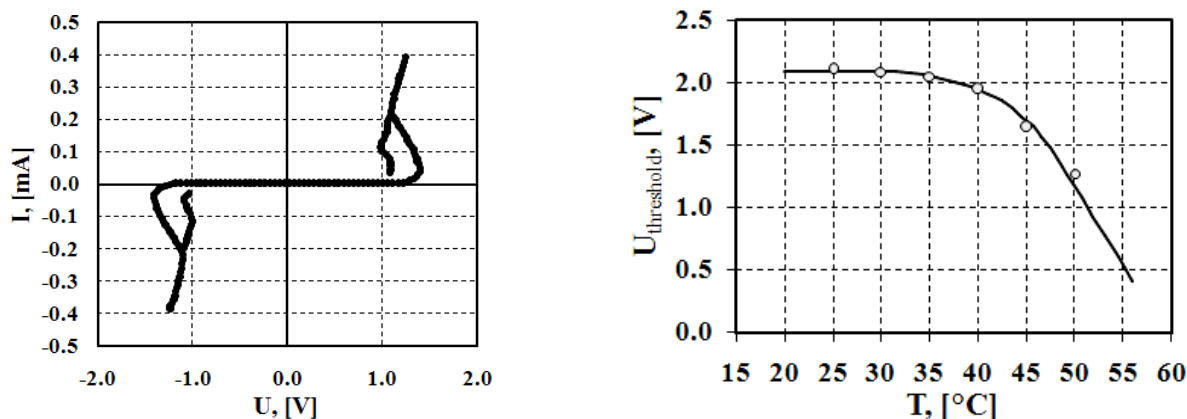


Рис.3. Динамическая ВАХ структуры Ti-TiO<sub>x</sub>-Au

Рис.4. Зависимость порогового напряжения переключения для структуры Ti-TiO<sub>x</sub>-Au

При достижении критического напряжения при заданной температуре ВАХ из высокоомного состояния переходит в низкоомное с S-образной характеристикой. При снижении напряжения структура переходит в высокоомное состояние при других критических величинах напряжения и тока. При смене полярности процесс повторяется. Такому процессу предшествует этап электроформовки, когда при достижении критических величин, характеризующих мощность процесса, формируется проводящий канал, в котором протекают процессы переноса ионов, кислородных дефектов и электронов по ловушечным состояниям вблизи анода. Величина критического напряжения переключения зависит от температуры и при некоторой критической температуре эффект переключения пропадает, что проявляется в виде зависимости порогового напряжения от температуры, изображенной на рис.4. С изменением частоты сигнала почти до 1 МГц эффект переключения сохраняется.

При достижении некоторого критического тока при подаче линейно нарастающего напряжения токовая ветвь характеристики переходит в S-образную и проводимость значительно возрастает. При этом высокопроводящее состояние сохраняется при понижении напряжения до нуля и при последующей смене полярности импульса (рис.5).

При достижении «отрицательного» критического тока система переходит вновь в высокоомное состояние и такой процесс циклического изменения сопротивления структуры со скачком от одного до нескольких порядков сохраняется многократно. Следует отметить, что такое переключение с памятью характерно для свежеприготовленных образцов оксида ниобия малой толщины, соответствующих  $U_{\text{ф}}=20$  В и сформированных в режиме повышенной нестехиометрии по кислороду. На рис.6 приведена зависимость сопротивления в двух состояниях, высокоомном и низкоомном, от напряжения. Видно, что при нуле напряжения сопротивления резко различны, что и указывает на наличие резистивной памяти. Для усиления нестехиометрии проводилось легирование оксида алюминием и водородом. В этом случае концентрация кислородных вакансий растет и эффект проявляется ярче, что говорит о роли дефектов по кислороду в реализации переключения и памяти в канале проводимости оксидной пленки, образуемому в результате циклической электроформовки.

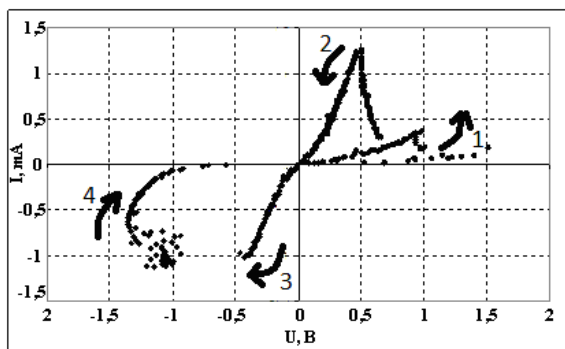


Рис.5. Цикл биполярного резистивного переключения с памятью структуры Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pt

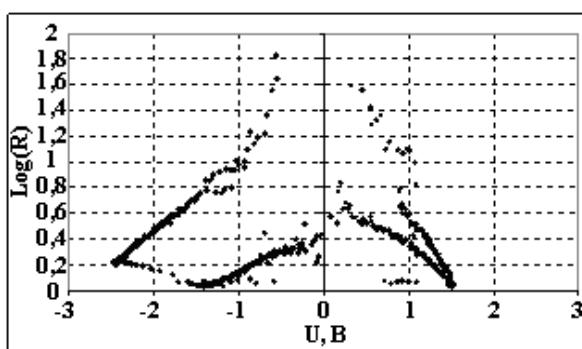


Рис.6 Резистивный гистерезис, соответствующий одному циклу биполярного переключения

Таким образом, оксидные анодные пленки тантала, ниобия и титана благодаря своим диэлектрическим и структурным особенностям могут быть материалами перспективными для использования в качестве преобразователей энергии, переключающих элементов и элементов памяти, пленочной электроники.

Исследования были поддержаны в рамках реализации Программы стратегического развития на 2012-2016 гг. «Университетский комплекс ПетрГУ» в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития.

### Литература

1. Cox P.A. Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties. Oxford: Clarendon Prens, 1992. 284 p.
2. Ханин С.Д. Проблемы электрофизики оксидных конденсаторных диэлектриков // Обзоры по электронной технике. 1990. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. Вып. 1.(1524). М., 1990. С. 80
3. Гаврилов С.Н., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М.: Высшее образование, 2009. 272 с.

### Сведения об авторах

**Малиненко Владимир Пантелеймонович,**

к.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, vmal@petsu.ru

**Спирин Олег Викторович,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, olspirin@petsu.ru

**Антонова Наталья Владимировна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nantonova@mail.ru

**Malinenko Vladimir Pantelejmonovich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, vmal@petsu.ru

**Spirin Oleg Victorovich,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, olspirin@petsu.ru

**Antonova Natalya Vladimirovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nantonova@mail.ru

УДК 534.321.9

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

**О.В. Малышкина<sup>1</sup>, Е.В. Барабанова<sup>1</sup>, А.И. Иванова<sup>1</sup>, А.Ю. Карпенков<sup>1</sup>,  
В.А. Головин<sup>1</sup>, А.В. Дайнеко<sup>2</sup>, А.Ю. Шахворостов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Научно-исследовательский институт «ЭЛПА», Зеленоград, Россия

### Аннотация

Проведено исследование особенностей формирования микроструктуры керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) с низкой температурой спекания (980°C) толщиной 500 мкм после различных термообработок. Обнаружена зависимость формообразования зерен от температуры спекания.

### Ключевые слова:

пьезоэлектрическая керамика, формирование структуры зерен, синтез, доменная структура.

# EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF LEAD ZIRCONATE–TITANATE CERAMICS

O.V. Malyshkina<sup>1</sup>, E.V. Barabanova<sup>1</sup>, A.I. Ivanova<sup>1</sup>, A.Yu. Karpenkov<sup>1</sup>,  
V.A. Golovnin<sup>1</sup>, A.V. Daineko<sup>2</sup>, A.Yu. Shahvorostov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tver State University, Tver, Russia

<sup>2</sup>JSC Research Institute "ELPA", Zelenograd, Moscow, Russia

## Abstract

We have investigated the peculiarities of the formation of the microstructure of lead zirconate-titanate (PZT) with thickness of 500  $\mu\text{m}$  with low sintering temperatures after various heat treatments. It was found that formation of the grains depends on the sample thickness and temperature of sintering.

## Keywords:

piezoelectric ceramics, formation of grain structure, sintering of ceramics, domain structures.

Традиционная керамическая технология производства пьезокерамики состоит из двух стадий. На первой стадии гомогенизированную максимально однородную смесь порошков окислов и солей исходных компонентов (шихту) нагревают, при нагреве происходят реакции образования (синтез) основной фазы. Затем полученный конгломерат сегнетоэлектрических кристаллитов измельчают и попутно еще раз гомогенизируют. На второй стадии из порошков формуют заготовки, которые при второй высокотемпературной обработке (обжиге) спекают в прочную твердую сегнетокерамику.

В настоящей работе проведено исследование формирования микроструктуры керамики ЦТС с низкой температурой спекания в зависимости от конечной температуры обжига. Термообработка проводилась в муфельной печи согласно технологическому процессу, но с различными конечными температурами (860, 900, 920 и 960°C), и последующей выдержкой в течение 4 ч. Исследовался состав ЦТС-46, шихта которого содержит следующие оксиды (в скобках указан диапазон вхождения в мол. %): PbO (64.05-64.52); Z<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (19.11-20.30); TiO<sub>2</sub> (10.92-11.51); SrCO<sub>3</sub> (1.54-2.22); WO<sub>3</sub> (0.23-0.62); Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.72-1.87); CdO (0.59-1.18); Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.08-0.23). Толщина заготовок составляла 500 мкм.

Изучение микроструктуры поверхности и элементного состава осуществлялось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС), на микроскопе JEOL JSM-6610LV. Для определения топографии образца методом РЭМ использовался режим вторичных электронов (SEI). Для визуализации доменов применялся метод силовой микроскопии пьезоотклика (PFM) на атомно-силовом микроскопе фирмы «NT-MDT». При этом на проводящий кремневый кантилевер подавалось переменное напряжение с амплитудой 7 или 10 В с частотой 100 кГц.

Исследования микроструктуры пленок, синтезированных при разных температурах обжига, показало принципиальное отличие образца, полученного при температуре спекания 860°C (рис. 1). Сосуществование двух подобных структур наблюдалось ранее авторами [1] для пленок PZT на подложке Pt. Согласно [1], при кристаллизации из аморфного состояния структура с большим размером зерен соответствует структуре перовскита, а с меньшим – пирохлора. Необходимо отметить, что в нашем случае все образцы спекались из сегнетоэлектрических кристаллитов уже синтезированного материала и отличие состоит в температуре синтеза.

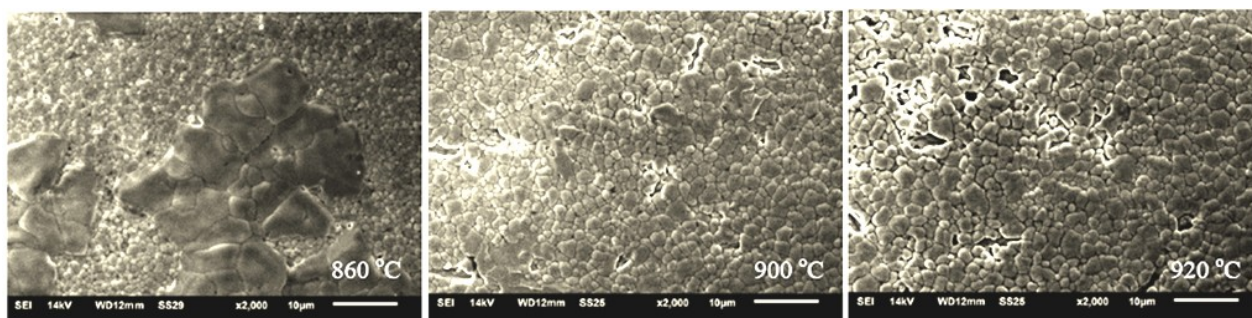


Рис.1. РЭМ-изображения поверхности образцов ЦТС, спеченных при различных температурах. Масштабная метка 10 мкм

Исследование элементного состава показало, что возникновение при температуре спекания 860°C островков (суммарной площадью порядка 1/3 от общей площади) более крупных зерен обусловлено локальными неоднородностями по составу. В таблице приведено содержание (в весовых процентах) элементов для разных участков поверхности (рис.2), полученное на ЭДС. Как следует из проведенного элементного анализа, крупные зерна в образцах, синтезированных при 860°C, состоят из оксидных добавок,

обуславливающих интенсивность диффузионных процессов. В то же время в зернах больших размеров на атомно-силовом микроскопе в режиме PFM наблюдаются области, которые можно отождествить с доменной структурой (рис.3), что свидетельствует о том, что данные образования обладают сегнетоэлектрическими свойствами. В образцах, синтезированных при более высоких температурах, размеры зерен однородны по всей площади поверхности. Их элементный состав соответствует спектрам 2, 3 и 7 (табл.). Если не учитывать крупных образований, возникающих в образцах, синтезированных при температуре 860°C, то размеры зерен в среднем увеличиваются с ростом температуры синтеза (рис.1).

Элементный состав (в весовых процентах) различных участков поверхности образца, синтезированного при 860°C

Спектр (рис.2)	O	Ti	Sr	Zr	Si	Ge	Cd	Pb	Итого
1	30.06	—	—	—	—	4.74	28.14	37.07	100.00
2	26.99	3.62	2.32	14.81	—	—	—	52.26	100.00
3	28.67	3.75	2.54	15.82	—	—	—	49.22	100.00
4	30.54	—	—	—	2.91	4.92	25.60	36.03	100.00
5	23.76	—	—	—	3.00	4.21	29.71	39.31	100.00
6	31.90	—	—	—	3.03	4.94	23.49	36.64	100.00
7	28.36	3.50	2.78	14.85	—	—	—	50.51	100.00

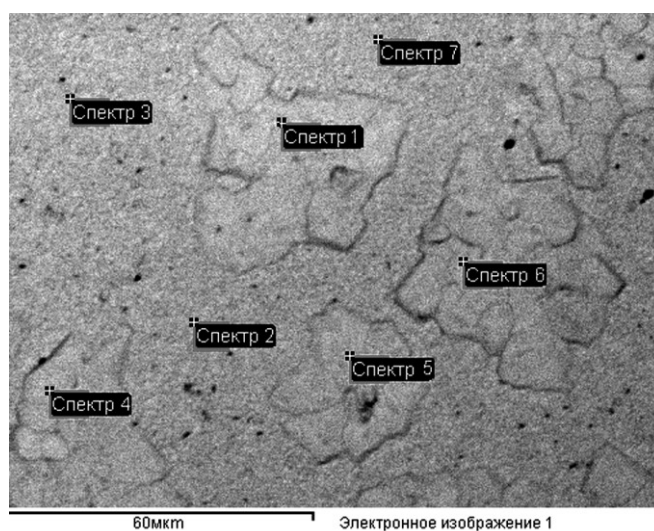


Рис.2. РЭМ-изображение поверхности образца ЦТС, спеченного при 860°C, с указанием областей в которых осуществлялся набор спектров. Масштабная метка 60 мкм

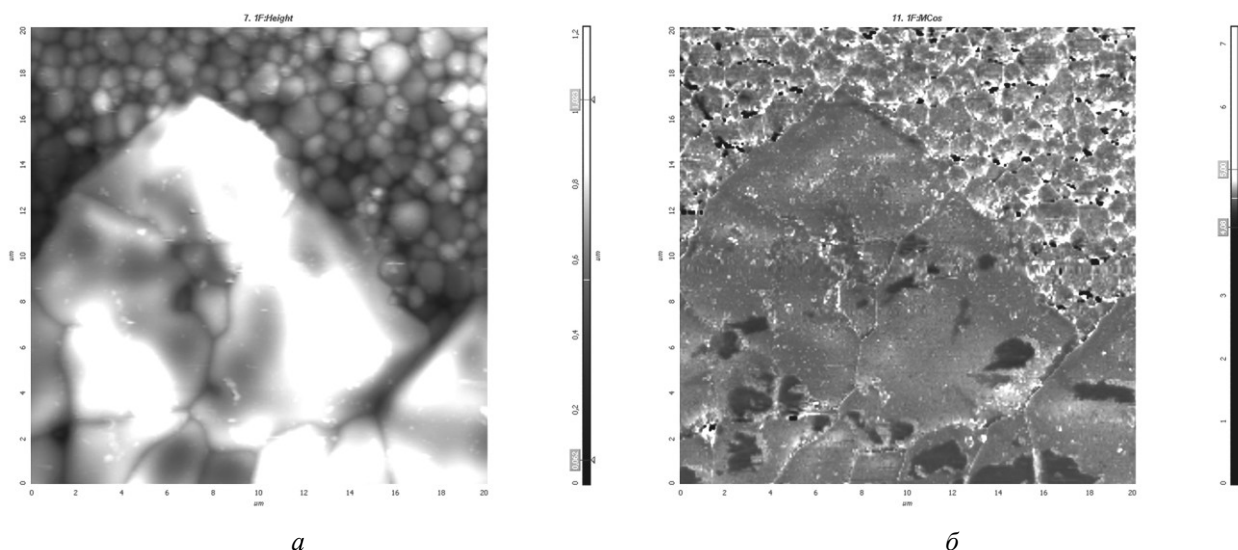


Рис.3. АСМ- и PFM-изображения(а и б соответственно) образца ЦТС, спеченного при 860°C. Размер снимков 20 x 20 мкм

Наличие доменной структуры (рис.3) свидетельствует о том, что уже при температуре синтеза 860°C керамика ЦТС-46 обладает сегнетоэлектрическими свойствами, в то же время домены в данном случае наблюдаются только в крупных образованиях, не имеющих, согласно элементному составу (табл.), химического состава цирконата-титаната свинца. У образцов, спеченных при более высоких температурах, домены наблюдаются практически во всех зернах (рис.4). В полностью сформированных согласно технологическому режиму ( $T_{\text{сп}}=960^\circ\text{C}$ ) зернах (рис.4в) она представляет собой чередование полосовых доменов. Можно выделить 2 типа полосовой доменной структуры, отличающиеся шириной доменов. У образцов, спеченных при более низких температурах (рис.4а и б), преобладают домены произвольного размера и формы, но в отдельных зернах проявляется и полосовая доменная структура. Полученные изображения доменной структуры хорошо согласуются с литературными данными по доменам, наблюдаемым у керамики ЦТС [2].

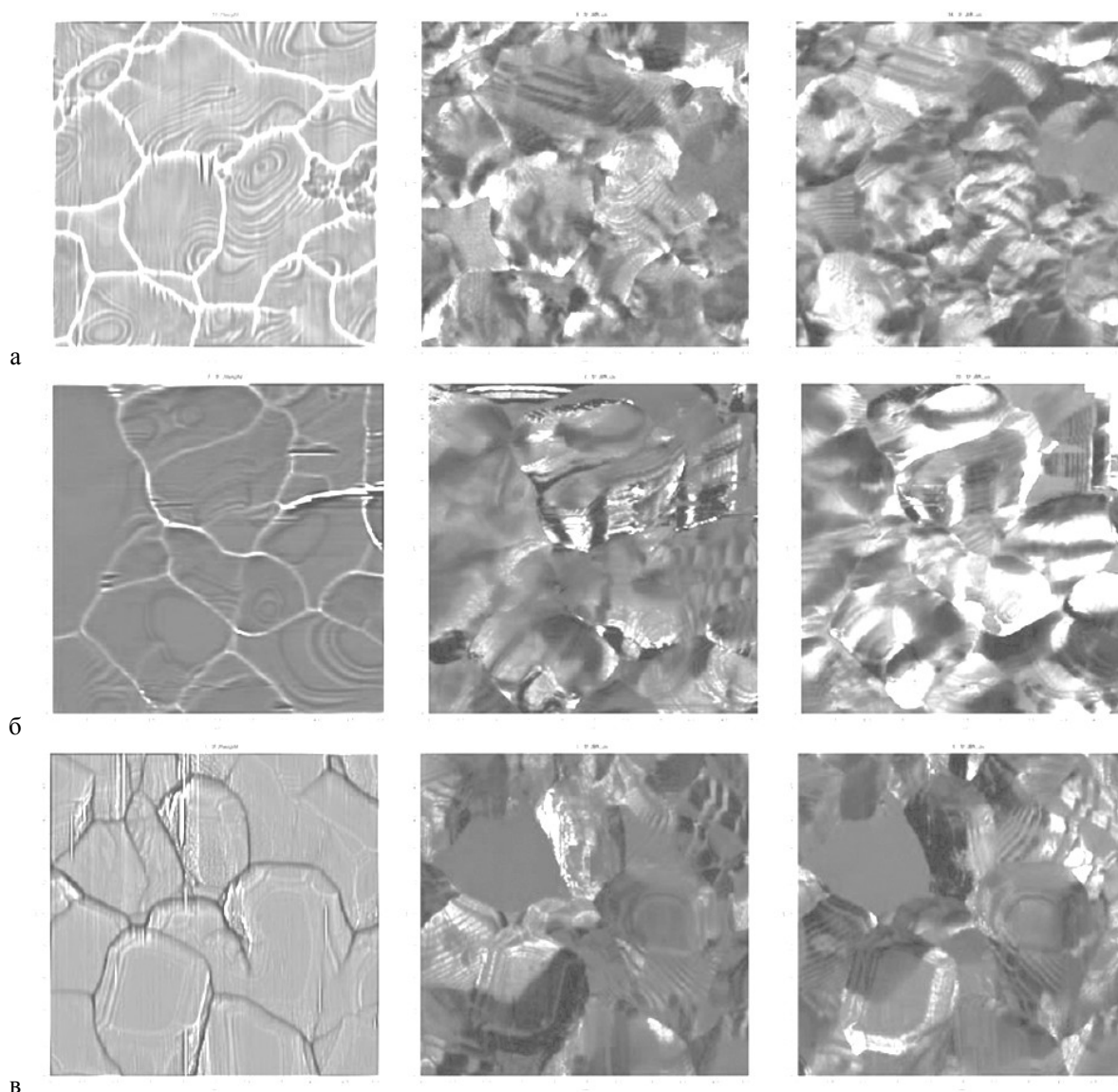


Рис.4. PFM-изображения образцов ЦТС-46, спеченных при температуре 900 (а); 920 (б) и 960 (в) °С: топография поверхности, пьезоотклик вне плоскости и пьезоотклик в плоскости сканирования (слева направо). Размеры снимков 5x5 мкм

Несмотря на то что согласно технологическому процессу основная фаза керамики на основе цирконата-титаната свинца должна состоять из кристаллитов твердых растворов со структурой перовскита, необходимо отметить, что даже у образцов, синтезированных при температуре 960°C, на изображениях, полученных в PFM-режиме, остаются области, окрашенные «нейтрально» (рис.4в). Это означает, что не весь объем образца керамики ЦТС в процессе синтеза рекристаллизуется в сегнетоэлектрическую перовскитную фазу. Согласно литературным данным [1, 3, 4], для керамики цирконата-титаната свинца, полученной различными методами, характерна кристаллизация части зерен в несегнетоэлектрическую фазу со структурой пироклора. Наличие, кроме фазы перовскита, у образца, синтезированного при температуре 960°C, фазы пироклора было подтверждено на рентгеноструктурном анализе (рис.5). Четко просматриваются пики, соответствующие фазе

пирохлора (222 и 400 Py). У образца, полученного при температуре отжига 860°C, наблюдаются пики, соответствующие, по всей видимости, фазе «добавки», поскольку они исчезают у образцов, синтезированных при более высоких температурах отжига.

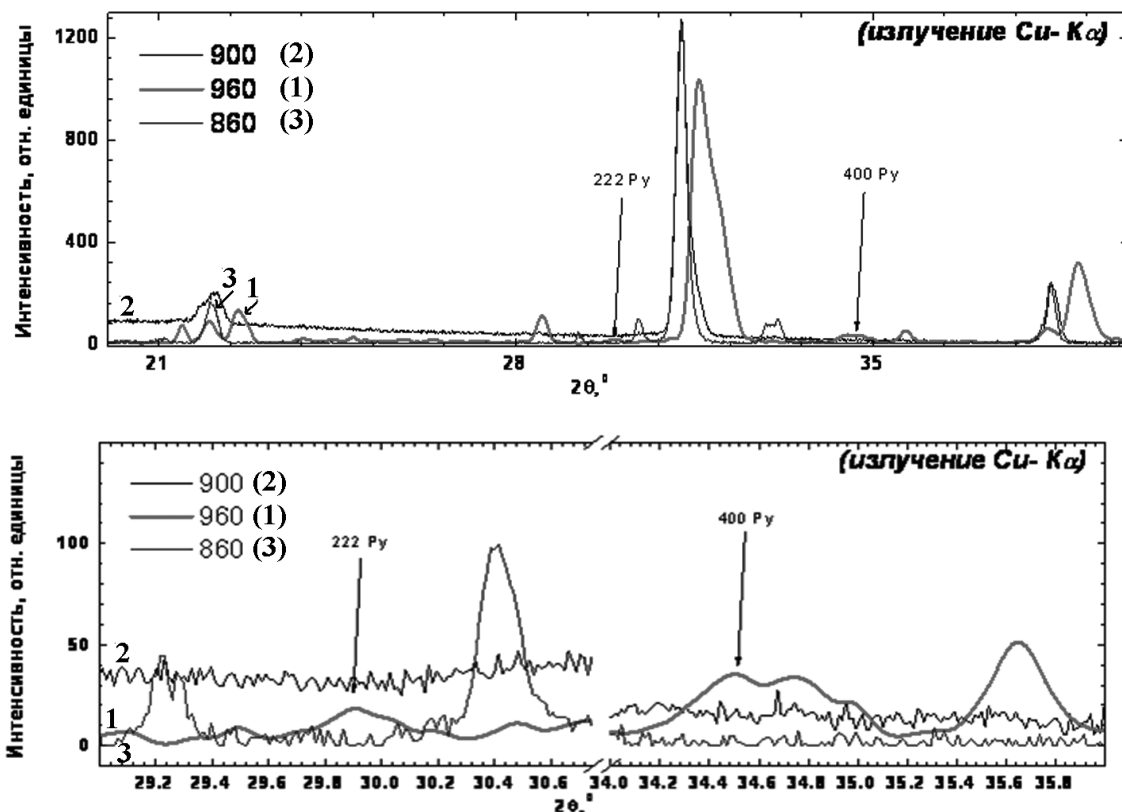


Рис.5. Рентгенограмма образцов, синтезированных при разных температурах

Таким образом, на основе представленных данных можно предположить, что формирование как микроструктуры, так и доменной структуры керамики ЦТС в процессе синтеза и последующего охлаждения зависит от температуры спекания. У образцов, полученных при более высокой температуре спекания, имеет место разбиение доменных областей произвольной формы на полосовые домены. В литературе сосуществование нескольких типов доменов керамики ЦТС [4–7] и объясняется различными искажениями кристаллической структуры, реализующимися в структуре перовскита. Следовательно, возникновение разных типов доменов в зависимости от температуры спекания (рис.3б, 4) свидетельствует о различных искажениях кристаллической структуры, поскольку границы доменов «закрепляются» на дефектах структуры, а их форма и размер зависят от кристаллографической симметрии. Исследования типа доменной структуры, возникающей при различных температурах спекания, позволит подобрать оптимальный температурный режим получения однородной по объему керамики ЦТС.

Результаты работы получены в рамках выполнения проектной части государственного задания Минобрнауки РФ №11.1937-2014/К.

#### Литература

1. Zinchenko S.P., Kovtun A.P., Tolmachev G.N. Online in-situ control of lead zirconate titanate film growth in gas discharge chamber // Technical Physics Letters. 2010. Vol. 36, № 5. P. 474-477.
2. Garcia-Melendrez A., Durkana C. Reversible nanoscale switching of polytwin orientation switching in a ferroelectric thin film induced by a local electric field // J. Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. P. 092904
3. Effect of LaNiO<sub>3</sub> electrodes and lead oxide excess on chemical solution deposition derived Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> films / I. Shturman, G.E. Shter, A. Etin, G.S. Grader // Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 2767-2774.
4. Deposition of PZT thin films with {001}, and {111} crystallographic orientations and transverse piezoelectric characteristics / A. Ambika, V. Kumar, K. Tomioka, I. Kanno // Adv. Mat. Lett. 2012. Vol. 3(2). P. 102-106.
5. Ferroelectric domain configurations in a modified-PZT ceramic / C.A. Randall, D.J. Barber, R.W. Whatmore // J. of Materials Science. 1987. Vol. 22. P. 925-931.
6. Ultra high resolution of PZT 30/70 domains as imaged by PFM / S. Dunn, C.P. Shaw, Z. Huang, R.W. Whatmore // Nanotechnology. 2002. Vol.13. P. 456-459.
7. Ricote J., Whatmore R.W., Barber D.J. Studies of the ferroelectric domain configuration and polarization of rhombohedral PZT ceramics // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol. 12. P. 323-337.



### *Сведения об авторах*

**Малышкина Ольга Витальевна,**

д.ф.-м.н., Тверской государственный университет, г.Тверь, Россия, Olga.Malyshkina@mail.ru

**Барабанова Екатерина Владимировна,**

к.ф.-м.н., Тверской государственный университет, г.Тверь, Россия, pechenkin\_kat@mail.ru

**Иванова Александра Ивановна,**

Тверской государственный университет, г.Тверь, Россия. alex.ivanova33@yandex.ru

**Карпенков Алексей Юрьевич,**

к.ф.-м.н., Тверской государственный университет, г.Тверь, Россия. karpenkov\_a\_y@mail.ru

**Головнин Владимир Алексеевич,**

к.ф.-м.н., Тверской государственный университет, г.Тверь, Россия; golovnin41@rambler.ru

**Дайнеко Андрей Владимирович,**

к.ф.-м.н., ОАО «Научно-исследовательский институт «ЭЛПА», г.Зеленоград, Россия, ddd@elpapiez.ru

**Шахворостов Александр Юрьевич,**

ОАО «Научно-исследовательский институт «ЭЛПА», г.Зеленоград, Россия

**Malyshkina Olga Vitalievna,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Tver State University, Tver, Russia, Olga.Malyshkina@mail.ru

**Barabanova Ekaterina Vladimirovna,**

PhD (Physics and Mathematics), Tver State University, Tver, Russia, pechenkin\_kat@mail.ru

**Ivanova Alexandra Ivanovna,**

Tver State University, Tver, Russia, alex.ivanova33@yandex.ru

**Karpenkov Alexey Yurievich,**

PhD (Physics and Mathematics), Tver State University, Tver, Russia, karpenkov\_a\_y@mail.ru

**Golovnin Vladimir Alekseevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Tver State University, Tver, Russia, golovnin41@rambler.ru

**Daineko Andrey Vladimirovich,**

PhD (Physics and Mathematics), JSC Research Institute "ELPA", Zelenograd, Russia, ddd@elpapiez.ru

**Shahvorostov Alexandr Yurievich,**

JSC Research Institute "ELPA", Zelenograd, Russia

УДК 548.4, 546.06, 544.032.65

## **ПОСЛОЙНЫЙ ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ**

***Д.В. Мануковская, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников***

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

### **Аннотация**

Представлены результаты анализа динамики фрактальной размерности слоев картин фотоиндуцированного рассеяния света для монокристаллов ниобата лития. Изучались номинально чистые кристаллы стехиометрического состава, выращенные по различным технологиям, и конгруэнтного состава, легированные цинком в концентрациях 0.018-0.88 вес. %. Для стехиометрических кристаллов, выращенных по различным технологиям, была обнаружена разница в механизмах проводимости. Среди кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  была выявлена концентрация цинка, при которой структура оказалась наиболее близкой к структуре стехиометрического кристалла.

### **Ключевые слова:**

*ниобат лития, фотоиндуцированное рассеяние света, фрактальный анализ.*

## **LAYER-BY-LAYER FRACTAL ANALYSIS OF PHOTOINDUCED LIGHT SCATTERING PATTERNS IN LITHIUM NIOBATE OF DIFFERENT COMPOUNDS**

***D.V. Manukovskaya, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov***

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

## Abstract

The authors present results of analysis of fractal dimension of dynamics for layers of photoinduced light scattering patterns in lithium niobate single crystals. Nominally pure stoichiometric crystals grown by different methods and congruous crystals doped by zinc in concentrations 0.018-0.88 wt. % were searched. Difference in conductivity mechanisms was revealed for stoichiometric crystals grown by different methods. Among  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  was found one with the structure very similar to the structure of stoichiometric crystal.

## Keywords:

*lithium niobate, photoinduced light scattering, fractal analysis.*

В сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) под действием лазерного излучения видимой длины волны мощностью от 35 мВт в освещенной области возникают микроструктурные дефекты с измененным показателем преломления [1]. Возникающие дефекты или статические, и тогда показатель преломления в них изменен все время облучения, или флуктуирующие, «мерцающие». На этих дефектах происходит фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС). Картина ФИРС в кристалле ниобата лития является многослойной (выделяют три основных слоя в зависимости от расстояния до лазерного луча и, соответственно, яркости) [2], а ее вид носит явно выраженный фрактальный характер [3]. Каждый слой картины ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  имеет свою структуру, которая несет в себе информацию как об оптических процессах, происходящих в кристаллах под действием лазерного излучения, так и о формировании и распределении лазерно-индуцированных дефектов и о перераспределении энергии между слоями ФИРС. Полученные при изучении отдельных слоев ФИРС данные помогут выявить структурные особенности кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , которые определяют фоторефрактивные свойства. Так как ФИРС является мешающим фактором для большинства потенциальных применений материалов на основе ниобата лития, то в конечном итоге такое исследование приведет к получению оптического материала с заданными фоторефрактивными свойствами.

Для исследования были выбраны стехиометрические и легированные цинком монокристаллы ниобата лития.

Монокристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  отличаются низким эффектом фоторефракции и перспективны как оптические материалы для преобразования когерентного и широкополосного излучений. Легирование именно в этом диапазоне концентраций цинка (0.018, 0.03, 0.52, 0.68, 0.88 вес. %) объясняется тем фактом, что в более ранних работах методом КРС было обнаружено упорядочение катионной подрешетки. Однако анализ картин ФИРС был выполнен только по углу раскрытия индикатрисы ФИРС, что является линейным методом и не регистрирует всех особенностей слоев ФИРС [4].

Стехиометрические кристаллы ниобата лития отличаются низким уровнем коэрцитивного поля и перспективны как материалы для нелинейных лазерных сред с периодически поляризованными доменными структурами и для голографической записи информации [1]. В данной работе фрактальный анализ применен для сравнительного исследования картин ФИРС в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава ( $\text{Li/Nb}=1$ ), выращенных двумя способами: из расплава, содержащего 58.6%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3\text{стех}$ ) и из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3\text{стех K}_2\text{O}$ ). Вторая методика позволяет выращивать стехиометрические кристаллы большего диаметра и намного быстрее, чем по обычной методике. Однако уровень дефектности такого кристалла может быть выше, что, возможно, отразится на его оптических характеристиках. Поэтому проведение сравнительных исследований стехиометрических кристаллов, выращенных по разным технологиям, представляет большой интерес.

В данной работе для кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ , легированных указанными концентрациями цинка и для стехиометрических кристаллов, выращенных по различным методикам, был выполнен фрактальный анализ картин ФИРС послойно.

Данные фрактального анализа стехиометрических кристаллов были сравнены с анализом картин ФИРС по углу раскрытия индикатрисы спекл-структуры. Исследование картин ФИРС с помощью анализа динамики фрактальной размерности слоев позволяет с большей чувствительностью определять особенности изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов и перераспределения лазерно-индуцированных дефектов, а также более подробно изучить происходящие в объеме кристалла, затронутом ФИРС. Показано, что перенос энергии из лазерного луча в слои спекл-структуры ФИРС, проявляющийся в изменении фрактальной размерности, а следовательно, и концентрации лазерно-индуцированных дефектов, различается для кристаллов стехиометрического состава, выращенных по разным методикам. Различия проявляются в форме графиков зависимостей при возбуждении лазерным излучением одинаковой мощности и в разных реакциях на увеличение мощности накачки. Это, возможно, объясняется разными механизмами проводимости, связанными напрямую с упорядоченностью катионной подрешетки, которая весьма чувствительна к любым изменениям технологии выращивания. Для кристалла, выращенного по обычной технологии, характерна полярная проводимость, а для кристалла, выращенного из конгруэнтного расплава с щелочным флюсом, – прыжковая.

Для кристаллов ниобата лития, легированных цинком, был выявлен состав, имеющий наиболее упорядоченную катионную подрешетку. Максимум, проявляющийся в зависимости фрактальной размерности от времени первого слоя ФИРС, раскрывается быстрее всего в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.52 вес. %).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта «Ведущие научные школы» № НШ-487.2014.3.

## Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Трехслойная спекл-структура ФРПС в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития / Н.В. Сидоров, А.В. Сюй, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин. // ДАН. 2011. Т. 437, № 3. С. 352-335.
3. Фрактальный анализ картин фотоиндуцированного рассеяния света в стехиометрических кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  / Н.В. Сидоров, Д.В. Мануковская, М.Н. Палатников // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118, № 6. С. 987-996. DOI: 10.7868/S0030403415060197.
4. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света / Н.В. Сидоров, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, А.А. Габаин // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116, № 1. С. 99-108.

## Сведения об авторах

### Мануковская Диана Владимировна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, deenka@yandex.ru

### Сидоров Николай Васильевич,

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### Палатников Михаил Николаевич,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### Manukovskaya Diana Vladimirovna,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, deenka@yandex.ru

### Sidorov Nikolay Vasilievich,

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements  
and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### Palatnikov Mikhail Nikolaevich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw  
Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

УДК 54.056; 54.053; 616.71

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**М.А. Медков, Д.Н. Грищенко**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

### Аннотация

Разработаны методы получения и исследованы характеристики биосовместимых материалов для костного эндопротезирования. Среди них: нанодисперсные порошки гидроксиапатита и других фосфатов кальция, а также биоактивные стеклокерамические покрытия, полученные пиролизом органических растворов; композиционный двухфазный кальций-фосфатный цемент, состоящий из гидроксиапатита и брушита; керамика на основе оксида циркония, поры которой выстилают фосфаты кальция. Разработанные методы не требуют использования сложного дорогостоящего оборудования.

### Ключевые слова:

*остеопластические материалы, биоактивная керамика, импланты, фосфаты кальция.*

## OBTAINING BIOACTIVE MATERIALS FOR MEDICAL PURPOSES

**M.A. Medkov, D.N. Grishchenko**

*Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia*

### Abstract

The methods of obtaining biocompatible materials for bone endoprosthesis have been worked out and their properties have been investigated. These materials include nano-sized powders of hydroxyapatite and other calcium phosphates as well as bioactive glass-ceramic coatings prepared by pyrolysis of organic solutions; two-phase composition calcium-phosphate

cement consisted of hydroxyapatite and brushite; ceramics based on zirconium dioxide which pores are lined with calcium phosphate. The method does not require any complex expensive equipment.

**Keywords:**

*osteoplastic materials, bioactive ceramics, implants, calcium phosphates.*

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного медицинского материаловедения является создание имплантов для замены поврежденных участков костной ткани. В настоящее время для изготовления костных протезов и в восстановительной костной хирургии находят применение металлы и сплавы, полимерные и керамические материалы. Широко используются материалы регенеративного действия, способствующие восстановлению структурной и функциональной целостности костных тканей за счет стимуляции собственных остеогенных клеток и активизации их синтетической и секреторной способности. Следовательно, разработка новых методов получения материалов медицинского назначения, отличающихся улучшенными характеристиками, а также простотой производства, является весьма актуальной.

В настоящее время материалы на основе фосфатов кальция находят широкое применение в медицинской практике. Наиболее удобным методом получения нанодисперсных порошков гидроксиапатита и других фосфатов кальция является пиролиз органических растворов, содержащих карбоксилаты кальция и трибутилфосфат (ТБФ) с заданным соотношением ТБФ:Ca [1]. В качестве растворителей карбоксилатов кальция, например олеата кальция и ТБФ, могут быть использованы толуол, скипидар и др. В зависимости от соотношения ТБФ:Ca в органическом растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит. Важную роль в составе биологического гидроксиапатита играют неорганические компоненты, в частности катионы натрия, стронция, меди, цинка и анионы фтора, карбоната и хлора. В работах [2, 3] описаны биологические эффекты неорганических соединений, влияющие на процессы, связанные с образованием кости, важные для терапии болезней и разрушения костей. Известно, что указанные элементы влияют на такие характеристики костного минерала, как кристалличность, поведение при разрушении и механические свойства. Для допирования гидроксиапатита этими ионами достаточно вводить необходимые количества растворов олеатов этих металлов с ТБФ в растворы кальция с последующим их пиролизом. Это открывает перспективы для получения материалов с улучшенной остеоинтеграцией.

Методом пиролиза раствора олеата кальция в ТБФ нами получены порошки гидроксиапатита со среднестатистическими размерами частиц  $150 \times 150 \times 300$  нм. Слипшиеся частицы представляют собой пористый агломерат со щелевидными порами, ширина которых составляет 100-150 нм (рис.1а). Установлено, что при пиролизе раствора олеата стронция в ТБФ образуется соединение состава  $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , изотипное гидроксиапатиту. При смешивании олеатов стронция и кальция получены образцы гидроксиапатита, в котором атомы кальция частично замещены на стронций. Стронцийзамещенный гидроксиапатит состоит из слипшихся между собой комков частиц. Поперечные размеры комков 100-300 нм. Размеры частиц, составляющих комки,  $50 \pm 20$  нм. Комки представляют собой пористый агломерат с размерами пор 50-100 нм (рис.1б).

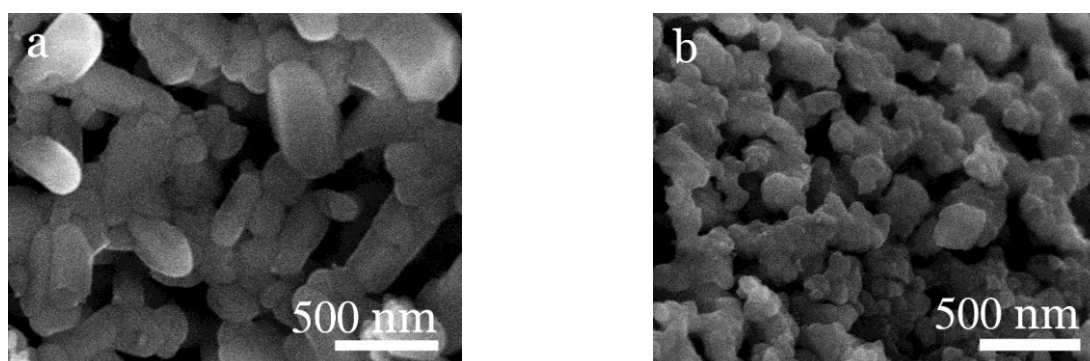


Рис.1. СЭМ-изображения порошков:

*a –  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; b –  $80\%Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\%Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$*

Для изучения биологических свойств образцов гидроксиапатита и стронцийзамещенного гидроксиапатита выполнена их имплантация в большую берцовую кость крысы. Установлено, что после введения подопытным животным имплантируемых материалов в зону повреждения костной ткани регенерация кости происходит более интенсивно, в более полном объеме, с минимальным привлечением реактивных изменений в отдаленных участках ткани по сравнению с животными, которым после формирования костного дефекта имплантация не проводилась. Костная ткань животных с имплантированными неорганическими веществами претерпевает упорядоченные изменения, приводящие к формированию зрелой кости. Биодegradация материала происходит в течение 1 мес. и не сопровождается воспалительными реакциями и отторжением. Отмечено ускорение темпов минерализации в новообразованных остеонах при использовании стронцийзамещенного гидроксиапатита.

Среди большого количества предлагаемых материалов цементы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными костными заменителями, поскольку их структура схожа со структурой костной ткани [4]. Получен композиционный двухфазный кальций-фосфатный цемент для костной пластики, состоящий из гидроксиапатита и брушита [5]. За счет двухфазного состава цемента, при котором одна из фаз резорбируется медленно, а вторая фаза быстро, достигается пролонгированное предоставление организму «строительного» материала. Изучено влияние добавок на пластичность, сроки схватывания цементной пасты и прочность затвердевшего материала. Отмечено, что введение полиэтиленгликоля в цементную пасту делает ее более пластичной. Это позволяет инжесктировать пасту через иглу шприца с внутренним диаметром 2 мм. Время схватывания цементной пасты регулируется содержанием полиэтиленгликоля, а также отношением твердой фазы к жидкой и составляет от 5 до 20 мин. Средние значения прочности полученных материалов равны 6-16 МПа. Прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2-12 МПа [6], следовательно, прочности исследуемых образцов достаточно для применения их в качестве материалов, заполняющих костные дефекты.

Для замены поврежденных участков костной ткани практическое применение находят биодеградируемые фосфатные и силикатные стекла. Однако их механические свойства уступают механическим свойствам костной ткани. Это не позволяет использовать их для изготовления имплантов несущих костей. Поэтому формирование биоактивных стеклокерамических покрытий на носителях из более прочных материалов является наиболее перспективным направлением. В настоящее время для формирования таких покрытий применяется ряд методов: магнетронное напыление, золь-гель метод, паровое и ионно-плазменное осаждение [7]. Нами [8] исследована возможность формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора. Для получения биостекла в качестве прекурсора удобнее использовать растворы, содержащие тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеаты натрия и кальция в органическом растворителе, например, в скипидаре. На рис.2 приведена микрофотография и энергодисперсионный спектр фрагмента стекла, полученного из указанных растворов. Состав этого стекла (%): Si – 11.0; Ca – 14.9; P – 5.1; Na – 14.8; C – 9.2; O – 45; Ca/P = 2.28.

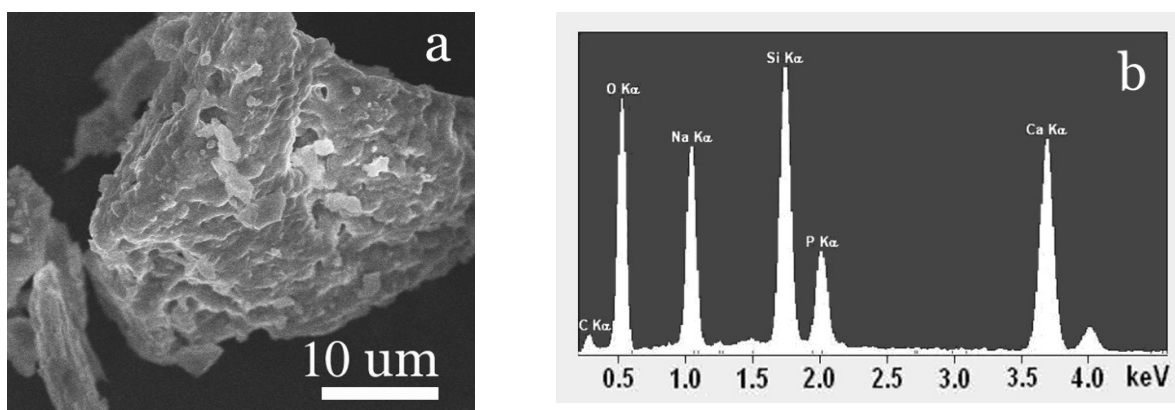


Рис.2. Биостекло:  
*a* – СЭМ изображение; *b* – энергодисперсионный спектр

Пропитка органическим раствором образца керамики из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ТУ 2163-015-44912618-2003) и последующего его обжига при 1200°C показала: тонкий слой биостекла не нарушает микрогеометрию поверхности (рис.3а), в энергодисперсионном спектре образца появились линии кальция, фосфора и натрия, а линия алюминия практически исчезла (рис.3б). Таким образом, указанные растворы, в отличие от шихты или золя, при обжиге образуют тонкие пленки, повторяющие форму пор биоинертного носителя. Кроме того, варьируя состав органического раствора, можно изменять биоактивность стекол и их резорбируемость.

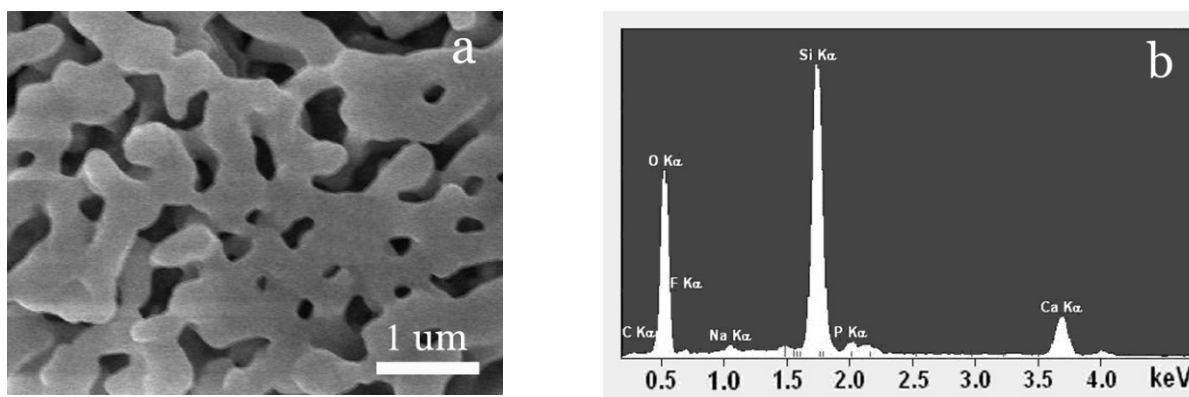


Рис.3. Образец керамики из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с покрытием из биостекла:  
*a* – СЭМ-изображение; *b* – энергодисперсионный спектр образца

На примере пористой керамики из каолина показано, что метод позволяет получать многослойные покрытия (рис.4). Это обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантах для хирургии. Изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокрытия на импланте.

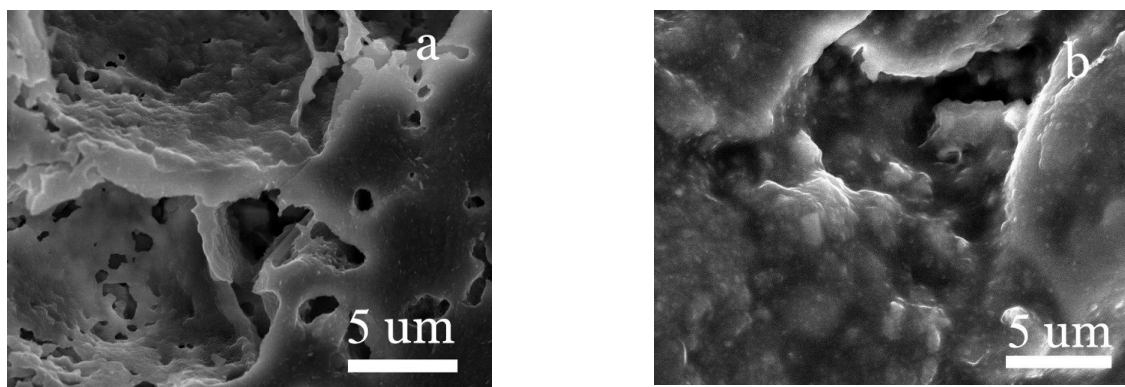


Рис.4. Пористая керамика из каолина:

*a* – исходный образец; *b* – образец, покрытый тремя слоями биостекла

Метод пиролиза органических растворов, на наш взгляд, является универсальным для получения материалов на основе гидроксиапатита, допированного элементами, входящими в состав костной ткани, и формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках.

В последнее время керамические материалы на основе диоксида циркония все чаще используются в медицинских целях. Инертность к биологической среде и высокие прочностные характеристики позволяют успешно использовать их для изготовления пористых конструкций, имплантируемых в организм. Однако у них есть существенный недостаток: вследствие экранирования механических нагрузок постепенно происходит резорбция костной ткани, прилегающей к такому импланту. Отрицательный эффект способна снизить остеоинтеграция, которая предполагает возникновение анатомической взаимосвязи между живой костью и поверхностью импланта. Возникает необходимость создавать биосовместимые покрытия, стимулирующие процессы регенерации ткани. В [9] описан метод получения биоактивного покрытия из гидроксиапатита на пористой керамике из  $ZrO_2$ . Метод предусматривает пропитку полученной по специальной технологии пористой циркониевой керамики шламом, содержащим гидроксиапатит и боросиликатное стекло, с последующим обжигом при  $1300^\circ C$ . Мы попытались совместить процессы получения пористой керамики и формирования биоактивного слоя. Образцы керамики изготавливали из диоксида циркония, оксида магния и лабораторного стекла марки ХС-2 № 29. В качестве добавки, образующей при обжиге гидроксиапатит, использовали смесь карбоната кальция с гидрофосфатом аммония.

Полученный образец имеет вид пористой керамики, спеченной из двух типов частиц, различающихся по морфологии и составу, изученному методом энергодисперсионной спектроскопии. Первый тип – частицы округлой формы, состоящие из оксида циркония. Второй – частицы, имеющие форму прямоугольной призмы с длиной видимого ребра 3500-10000 нм и состоящие из фосфатов кальция (рис.5).

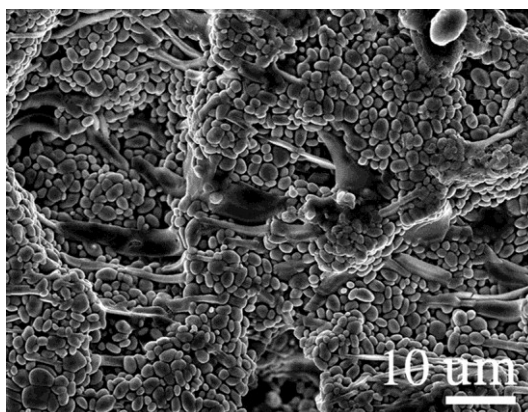


Рис.5. СЭМ-изображение образца керамики из  $ZrO_2$ , содержащей фосфаты кальция

В процессе обжига во всем объеме керамики образуются фосфаты кальция, которые выстилают поры изнутри. Полученная пористая керамика на основе оксида циркония биосовместима с живыми тканями. Эта керамика характеризуется развитым микрорельефом и наличием пор, в которых присутствуют биоактивные частицы фосфатов кальция. Образцы, спрессованные при давлении  $150 \text{ кПа/см}^2$  и отожженные при температуре  $1300^\circ C$ , удовлетворяют механическим характеристикам, предъявляемым к имплантам для замещения костной ткани.

Отличительной чертой этого исследования является то, что биоактивное покрытие формируется не на предварительно подготовленной пористой керамике, а образуется непосредственно в процессе изготовления самой керамики.

Таким образом, нами разработаны простые методы получения материалов для замены поврежденных участков костной ткани. Методом пиролиза получены: нанодисперсные порошки гидроксиапатита и других фосфатов кальция, биоактивные стеклокерамические покрытия, керамика на основе оксида циркония, в порах которой присутствуют фосфаты кальция. Получен также композиционный двухфазный кальций-фосфатный цемент для заполнения костных дефектов.

#### Литература

1. Synthesis of nanosized powders and coatings of calcium phosphates / M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, N I. Steblevskaya, I.V. Malyshev, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavyi // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2012. Vol. 46, № 5. P. 541-545.
2. The effects of inorganic additives to calcium phosphate on in vitro behavior of osteoblasts and osteoclasts / Yang, Liang and Perez-Amodio, Soledad and Barrere-de Groot, Florence Y.F. and Everts, Vincent and Blitterswijk, Clemens A. van and Habibovic, Pamela // Biomaterials. 2010. Vol. 31, № 11. P. 2976-2989.
3. Effect of strontium ions substitution on gene delivery related properties of calcium phosphate nanoparticles / A. Hanifi, M.H. Fathi, H. Mir Mohammad Sadeghi // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2010. Vol. 21. P. 2601-2609.
4. Костные кальций-фосфатные цементы. Применение в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии / А.М. Гурин, В.С. Комлев, И.В. Фадеева, М.С. Баринов // Стоматология. 2011. № 5. С. 64-72.
5. Кальций-фосфатные цементы для реконструкции костной ткани / М.А. Медков, Д.Н. Грищенко, П.М. Недозоров, В.С. Руднев // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 1. С. 12-17.
6. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79, №. С. 15-31.
7. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28-45.
8. Formation of glass-ceramic coatings on bioinert substrates / M.A. Medkov, D.N. Grishchenko, V.S. Rudnev, V.G. Kuryavyi, P.S. Gordienko // Glass and Ceramics. 2014. Vol. 70, Iss. 11-12. P. 417-421.
9. Hydroxyapatite coating on porous zirconia / X. Miao, Y. Hu, J. Liu, X. Huang // Materials Science and Engineering. 2007. Vol. 27, № 2. P. 257-261.

#### Сведения об авторах

##### **Медков Михаил Азарьевич,**

д.х.н., Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток, Россия, medkov@ich.dvo.ru

##### **Грищенко Дина Николаевна,**

к.х.н., Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток, Россия, grishchenko@ich.dvo.ru

##### **Medkov Mikhail Azarievich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, medkov@ich.dvo.ru

##### **Grishchenko Dina Nikolaevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, grishchenko@ich.dvo.ru

УДК 544.6.018.462

## ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ С МАКСИМАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

**А.Н. Мещерских, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, С.В. Плаксин**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

#### Аннотация

Исследованы фазовый состав, термическое расширение и электропроводность твердых электролитов на основе гафния  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  в области составов с максимальной проводимостью. Показано, что наибольшей электропроводностью обладает состав  $0.875\text{HfO}_2\text{-}0.125\text{Sc}_2\text{O}_3$ , содержащий при комнатной температуре упорядоченную  $\beta$ -фазу ( $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$ ) и демонстрирующий в процессе нагрева изменения фазового состава. При дополнительном допировании бинарного твердого электролита  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  оксидом иттрия обнаружен эффект увеличения проводимости, связанный с разрушением упорядоченных фаз.

#### Ключевые слова:

*твердый электролит, кислородная проводимость, оксид гафния, оксид скандия, оксид иттрия, упорядочение, дилатометрия, электропроводность.*

# SOLID ELECTROLYTES $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ IN THE RANGE OF COMPOSITIONS WITH MAXIMUM CONDUCTIVITY

A.N. Mescherskikh, A.V. Kuzmin, V.P. Gorelov, S.V. Plaksin

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

Phase composition, thermal expansion and electroconductivity of solid electrolytes on the base of hafnium dioxide  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  have been investigated. It was shown that electrolyte of composition  $0.875\text{HfO}_2\text{-}0.125\text{Sc}_2\text{O}_3$ , which has a maximum electroconductivity, contains the ordered  $\beta$ -phase ( $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$ ) at room temperature and demonstrates the phase composition changes at heating processes. It was found the effect of electroconductivity increase at additional doping of binary solid electrolyte  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  by yttrium oxide, which is associated with damage of ordered phases.

## Keywords:

*solid electrolyte, oxygen conductivity, hafnium oxide, scandium oxide, yttrium oxide, ordering, dilatometry, electrical conductivity.*

Оксидные материалы с кислород-ионной проводимостью находят широкое применение в качестве твердых электролитов в таких высокотемпературных электрохимических устройствах, как топливные элементы, датчики кислородных анализаторов, электролизеры для получения особо чистого кислорода и т.д. Лидерами использования в подобных устройствах являются твердые электролиты на основе оксида циркония, сочетающие высокую электропроводность и хорошие керамические свойства. Твердые электролиты на основе  $\text{HfO}_2$ , относящиеся к тому же структурному типу флюорита, обладают более высокой механической прочностью и химической стабильностью даже в сильно восстановительных атмосферах без появления электронной проводимости. Последнее является очень важным преимуществом этих материалов, что позволяет использовать их в более агрессивных восстановительных средах, например, для датчиков активности кислорода для сильно раскисленных сталей с высокой температурой плавления. Их применение в электрохимических устройствах считалось затруднительным из-за существенно более низкой проводимости и высокой стоимости.

Проблему низкой проводимости можно решать двумя путями: поиском высокопроводящего состава и использованием электролита в виде пленки. Последний путь отнюдь не исключает необходимость поиска высокопроводящих материалов, так как толщина пленки из-за требований надежности устройства не может быть ниже 5-10 мкм. Стоимость материалов с учетом применения тонкопленочных технологий в конструкции электрохимических устройств, также перестает быть фактором, лимитирующим их использование.

При нормальных условиях оксид гафния, как и оксид циркония, имеет моноклинную структуру. В  $\text{HfO}_2$  моноклинная структура сохраняется до  $1800^\circ\text{C}$  и в окислительных условиях обладает смешанной дырочно-ионной проводимостью с крайне низким числом переноса по ионам кислорода, при переходе в восстановительные атмосферы величины общей и дырочной проводимости существенно уменьшаются [1].

При более высоких температурах  $\text{HfO}_2$  переходит в тетрагональную модификацию, затем вблизи точки плавления в кубическую структуру типа флюорита [2, 3]. Кубическая модификация оксида гафния, наиболее интересная с точки зрения твердоэлектролитных приложений, может быть стабилизирована, как и в случае  $\text{ZrO}_2$ , путем введения оксидов редкоземельных элементов  $\text{R}_2\text{O}_3$  [2, 4, 5]. Допирование  $\text{HfO}_2$  оксидами  $\text{R}_2\text{O}_3$  приводит к появлению кислородных вакансий, что на порядок увеличивает кислород-ионную проводимость материалов и превращает их в твердые электролиты [3].

Среди бинарных оксидных систем  $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$  в области кубической флюоритоподобной структуры в интервале температур  $600\text{-}1400^\circ\text{C}$  заметно более высокую проводимость имеют электролиты системы  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [6-8], проводимость остальных систем существенно ниже и уменьшается с увеличением ионного радиуса допанта  $\text{R}_2\text{O}_3$  [6-9]. Максимальная проводимость твердых электролитов  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  при  $1000^\circ\text{C}$  соответствует граничному однофазному составу, содержащему минимальное количество допанта (порядка 8 мол. %), необходимое для стабилизации фазы типа флюорита [10]. При снижении температуры в системе  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (как и в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ) происходят сильные процессы упорядочения вакансий в кислородной подрешетке и в дополнение к моноклинным, тетрагональным и кубическим типа флюорита (F) твердым растворам образуются упорядоченные фазы со структурой искаженного флюорита:  $\text{Sc}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$  ( $\beta$ ),  $\text{Sc}_2\text{Hf}_5\text{O}_{13}$  ( $\gamma$ ) и  $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{18}$  ( $\delta$ ) [10-12], содержащие 12.5, 16.7 и 25 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  соответственно. Упорядоченные фазы имеют довольно значительные области гомогенности и для составов с максимальной проводимостью (9-10 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) фазовые переходы  $\beta \leftrightarrow \text{F}$  происходят при температурах  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  [11, 13], сопровождаясь скачками проводимости и объема, что создает проблемы при использовании этих электролитов в электрохимических устройствах [14].

В отличие от  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , оксиды РЗЭ иттриевой подгруппы являются хорошими стабилизаторами кубической фазы типа флюорита  $\text{HfO}_2$ , поскольку образуют широкие области твердых растворов на основе кубической модификации  $\text{HfO}_2$  [5], при этом несколько уступая в величине проводимости. В системе  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  кубические твердые растворы со структурой флюорита образуются при содержании 8-27.5 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [15, 16], фазовых превращений в процессе нагрева до  $1000^\circ\text{C}$  не наблюдается. Максимальная проводимость в системах  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  обнаружена для концентраций  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8-12 мол. % [13, 14, 16].



Максимальная величина проводимости системы  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ , по-видимому, обусловлена близостью ионных радиусов Sc и Hf. Так как примесные редкоземельные катионы имеют схожие свойства, размерный фактор становится основным параметром, влияющим на электропроводность твердых растворов со структурой типа флюорита. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств твердых электролитов системы  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  в области составов с максимальной проводимостью с целью выявления оптимальных вариантов допирования для и создания твердых электролитов с наилучшими эксплуатационными свойствами.

## Методы исследования

**Приготовление образцов.** Двухкомпонентные керамические образцы  $\text{HfO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ , содержащие 8, 10, 12.5 и 15 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2 + 12.5$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также трехкомпонентный состав  $\text{HfO}_2 + 10\% \text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Y}_2\text{O}_3$  получены методами твердофазного синтеза и химического соосаждения. Исходными веществами для метода твердофазного синтеза служили:  $\text{HfO}_2$  (квалиф. «хч»),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  («Y-O» 99.93%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ОС-99.9). Смешение исходных веществ, взятых в необходимых пропорциях, вели в лейкоспафировой ступке в среде этанола. Высушенную смесь прокаливали на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (1 ч) с последующим растиранием. Предварительное спекание спрессованных с поливинилбутиралем образцов ( $P=200$  МПа) проводили при температуре  $1300^\circ\text{C}$  (1 ч) на воздухе. Окончательное спекание проводили в вакуумной печи при температуре  $1850\text{-}1950^\circ\text{C}$  (1-1.5 ч) с последующим окислительным отжигом на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (24 ч).

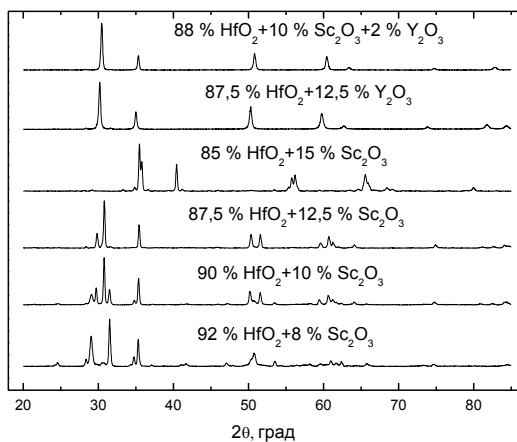
Для метода химического соосаждения в качестве исходных материалов использовали:  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (квалиф. «чда»);  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (квалиф. «чда»); спирт этиловый, 5%-й спиртовой раствор аммиака (готовили растворением газообразного  $\text{NH}_3$  в этиловом спирте). Для соосаждения гидроксидов готовили титрованные спиртовые растворы  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ , необходимые количества растворов отмеряли бюреткой и смешивали. К получившейся смеси веществ добавляли спиртовой раствор аммиака до полного осаждения (полноту осаждения проверяли по pH раствора). Осадок гидроксидов отфильтровывали и сушили при температуре  $105^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу. Высушенный фильтрат прокаливали на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении часа. Метод соосаждения на этапе образования базисного соединения кристаллической решетки определяет получение одновременно малых размеров частиц и высокую степень гомогенизации, что способствует ускорению реакции образования твердых растворов. Также благодаря высокой степени

гомогенизации для реакции образования требуется гораздо более низкая температура, чем при работе со смесью оксидов гафния и скандия, полученных механическим смешиванием. Получившийся порошок растирали в лейкоспафировой ступке в среде этанола. Из подготовленного таким образом порошка прессовали образцы в форме таблетки. Затем спекание образцов вели на воздухе при  $1650^\circ\text{C}$ , 10 ч.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** выполнен при комнатной температуре на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku mark в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с монохроматором. Съемка велась в интервале углов  $2\theta$  от  $15$  до  $85^\circ$  в шаговом режиме  $0.02^\circ$  со временем накопления  $0.3$  с.

**Дилатометрические измерения** проводили с помощью кварцевого дилатометра на автоматической установке с цифровым измерителем "Tesatron TT-80" с измерительным щупом TESA GT 21HP (диапазон измерений  $\pm 200$  мкм, чувствительность  $0.01$  мкм) на образцах длиной  $\sim 15$  мм и программируемым терморегулятором "Термодат-16". Измерения проведены на воздухе в интервале температур  $30\text{-}900^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Для проверки дилатометра использован стандартизованный рубиновый эталон. Среднеквадратичная погрешность, характеризующая разброс экспериментальных точек, составляла  $0.01\text{-}0.05\%$ .

Рис.1. Фазовый состав керамических образцов твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$



Измерения электропроводности проводили четырехзондовым методом на постоянном токе. Измерения выполнены на компьютеризированной установке; значения сопротивлений исследуемых образцов при каждой температуре автоматически рассчитывались по тангенсу угла наклона вольтамперной зависимости, состоящей из пяти точек, что позволяет значительно увеличить точность измерений. Четырехзондовый метод позволяет практически полностью избежать влияния электродов и исключает погрешности измерений, связанные с их возможным отслаиванием при смене атмосферы. Платиновые электроды припекали при  $1000^\circ\text{C}$  (1 ч) с последующей активацией оксидом празеодима. Измерения проводились на воздухе в интервале температур  $500\text{-}900^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$ , время выдержки при каждой температуре – 1 ч.

## Результаты и обсуждение

**Аттестация керамических образцов.** После обжига на воздухе образцы имели белый цвет. Образцы, полученные сосаждением имеют более высокую плотность и меньший размер частиц (порядка 15 нм), что, несомненно, улучшает спекание. Относительная плотность всех образцов превышала 90%, при этом образец трехкомпонентного состава демонстрирует лучшую спекаемость по сравнению с двухкомпонентными.

По данным РФА (рис. 1), все бинарные образцы, содержащие оксид скандия, являются неоднородными твердыми растворами, на дифрактограмме помимо кубической фазы типа  $\text{CaF}_2$  присутствуют дополнительные линии, соответствующие упорядоченным соединениям  $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$  и  $\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{18}$ , что согласуется с литературными данными [10-12]. Образцы НУ12.5, HS10Y2 плотные, однофазные, с кубической структурой типа флюорита.

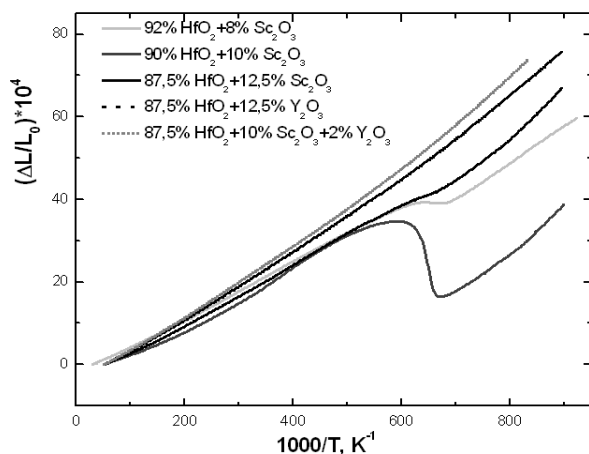


Рис.2. Температурные зависимости относительного линейного расширения твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$

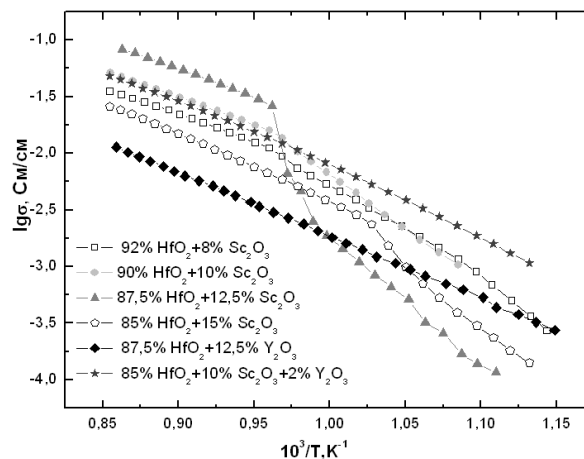


Рис.3. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$

**Измерения термического линейного расширения.** Кривые термического расширения образцов, содержащих оксид иттрия ( $0.875\text{HfO}_2 + 0.125\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $0.88\text{HfO}_2 + 0.1\text{Sc}_2\text{O}_3 + 0.02\text{Y}_2\text{O}_3$ ), представляют собой гладкие зависимости (рис. 2), которые могут быть аппроксимированы квадратичным полиномом. В отличие от этих составов на кривых расширения двухкомпонентных образцов со скандием наблюдается мощный скачок, обусловленный фазовым переходом  $\beta \leftrightarrow \text{F}$ , протекающим в интервале температур 600-700 $^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [11, 12]. Выше фазового перехода расположен участок, соответствующий кубической фазе типа флюорита, а ниже – двухфазная область, включающая фазу флюорита и упорядоченные соединения  $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$ ,  $\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$  ( $\beta$ -фаза). Значения коэффициентов линейного расширения бинарных соединений практически не зависят от допирующего элемента и находятся в пределах  $8.7 \div 9.4 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Добавка небольшого количества оксида иттрия в двухкомпонентный состав (образец HS<sub>10</sub>Y<sub>2</sub>) приводит к исчезновению фазового перехода  $\beta \leftrightarrow \text{F}$  на дилатометрической кривой (рис.2) и линий упорядоченной фазы  $\beta$  на дифрактограмме (рис.1)

**Электропроводность.** Введение акцепторной добавки оксидов  $\text{R}_2\text{O}_3$  в  $\text{HfO}_2$  приводит к появлению отрицательно заряженных дефектов замещения и положительно заряженных кислородных вакансий и, как следствие, к возникновению кислород-ионной проводимости [2].

На температурных зависимостях электропроводности двухкомпонентных образцов, содержащих скандий, наблюдается излом, который вызван появлением упорядоченной  $\beta$ -фазы, что приводит к резкому уменьшению электропроводности. Бинарный твердый раствор с оксидом иттрия НУ12.5, наоборот, демонстрирует практически линейный характер проводимости в координатах Аррениуса.

Температурная зависимость электропроводности твердых электролитов трехкомпонентной системы HSY, измеренная четырехзондовым методом, в координатах Аррениуса имеет вид гладкой, слегка выпуклой кривой (рис.3).

Литературные данные для бинарных твердых электролитов на основе  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  указывают на закономерное возрастание электропроводности твердых растворов при уменьшении радиуса катиона допанта вплоть до скандия [9, 16]. В нашей работе двухкомпонентные материалы также подчиняются этой закономерности: образец HS12.5 имеет проводимость при 850 $^\circ\text{C}$  в 3.5 раза выше, чем образец НУ12.5. Введение вместо скандия 2 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению проводимости твердого электролита. Наблюдающийся эффект увеличения проводимости HS12.5 при замещении части скандия на итрий подтверждает наше предположение, что процессы упорядочения в бинарных системах  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  существенно отличаются и вследствие этих различий в тройной системе  $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  не могут реализоваться упорядоченные структуры, свойственные индивидуальным бинарным системам.

## Литература

1. Чеботин В.Н., Волченкова З.С., Пальгуев С.Ф. Электронная проводимость ионных кристаллов в равновесии с газовой фазой. III. Полупроводник окисления с примесными акцепторами // Труды Ин-та Электрохимии УНЦ АН СССР. 1964. В. 5. С. 123-131.
2. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов. Л: Наука, 1984. 174 с.
3. Боганов А.Г., Руденко В.С., Макаров Л.П. Рентгенографическое исследование двуокиси циркония и гафния при температурах до 2750° С // ДАН СССР. 1965. Т. 160. С. 1065-1068.
4. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union III. HfO<sub>2</sub>-, CeO<sub>2</sub>- and ThO<sub>2</sub>-based oxides / V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques // Journal of Solid State Electrochemistry. 2000. Vol. 4. P. 243-266.
5. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. P. 2363-2388.
6. Электрические свойства монокристаллов твердых растворов в системах HfO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M-Sc, Y, р.з.э.) / В.Б. Глушкова, А.В. Комаров, Н.И. Марков и др. // Неорг. матер. 1986. Т. 22. С. 1131-1134.
7. Saly V., Hartmanova M., Glushkova V.B. Electrical behavior of HfO<sub>2</sub> stabilized with rare earths // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. P. 189-192.
8. Trubelja M.F., Stubican V.S. Ionic conductivity in the hafnia-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems // Solid State Ionics. 1991. Vol. 49. P. 89-97.
9. Кристаллохимическая характеристика и электропроводность твердых растворов окислов редкоземельных элементов и двуокиси гафния / С.В. Жидовинова, А.Г. Котляр, В.Н. Стрекаловский, С.Ф. Пальгуев // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 18. С. 148-150.
10. Волченкова З.С., Зубанкова Д.С. Исследование характера электропроводности образцов системы HfO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1975. Вып. 22. С.107-112.
11. Комиссарова Л.Н., Спиридонов Ф.М. О соединениях окиси скандия с двуокисью гафния // ДАН СССР. 1968. Т. 182. С. 834-837.
12. Упорядоченные фазы в системах ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и HfO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.В. Зырин, В.П. Редько, Л.М. Лопато и др. // Неорг. матер. 1987. Т. 23. С.1325-1329.
13. Волченкова З.С., Зубанкова Д.С. Фазовый состав и электропроводность системы HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 23. С. 83-88.
14. Волченкова З.С., Зубанкова Д.С., Горелов В.П. Кристаллическая и дефектная структура образцов системы HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 24. С. 66-70.
15. Зубанкова Д.С., Волченкова З.С. Природа проводимости системы HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Тр. ин-та электрохимии. УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 23. С. 89-94.
16. Горелов В.П., Пальгуев С.Ф. Максимумы электропроводности и граница фазы типа флюорита в системах ZrO<sub>2</sub> – окисел РЗЭ // ДАН СССР. 1979. Т. 248, вып. 6. С. 1356-1359.

## Сведения об авторах

### **Мещерских Анастасия,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, man@ihite.uran.ru

### **Кузьмин Антон Валериевич,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, a.v.kuzmin@yandex.ru

### **Горелов Валерий Павлович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, gorelov@ihite.uran.ru

### **Плаксин Сергей Владимирович,**

к.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, plaksin@ihite.uran.ru

### **Mescherskikh Anastasia Nikolaevna,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, man@ihite.uran.ru

### **Kuzmin Anton Valerivich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, a.v.kuzmin@yandex.ru

### **Gorelov Valerii Pavlovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, gorelov@ihite.uran.ru

### **Plaksin Sergey Vladimirovich,**

PhD (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, plaksin@ihite.uran.ru

## СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ В СОВРЕМЕННОЙ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОХИМИИ

*В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия*

### Аннотация

Приведены результаты исследований по изучению сорбционно-селективных характеристик различных сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция. Проведен выбор сорбентов наиболее перспективных для решения ряда прикладных радиохимических задач. Приведены примеры практического применения сорбционных технологий с использованием селективных неорганических сорбентов: выделения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов от переработки облученного ядерного топлива, для переработки жидких радиоактивных отходов. Отмечается высокая эффективность сорбционных методов с использованием селективных неорганических сорбентов для решения ряда важных технологических и экологических задач прикладной радиохимии.

### Ключевые слова:

*облученное ядерное топливо, жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды цезия и стронция, извлечение, сорбенты неорганические.*

## SELECTIVE INORGANIC SORBENTS IN MODERN APPLIED RADIOCHEMISTRY

*V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, E.A. Kozlitin*

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia*

### Abstract

In this paper results of the sorption-selective characterization studies of various sorption materials towards cesium and strontium radionuclides were presented. The selection of the most promising sorbents for a number of applied radiochemical tasks was made. Practical application examples of the sorption technologies based on the selective inorganic sorbents were presented, namely, the separation of  $^{137}\text{Cs}$  from the spent fuel reprocessing solutions and the liquid radioactive waste treatment. A point was made of the high efficiency of sorption methods using the selective inorganic sorbents for solving important technological and environmental issues in the modern applied radiochemistry.

### Keywords:

*spent nuclear fuel, liquid radioactive waste, cesium and strontium radionuclides, separation, inorganic sorbents.*

В настоящее время сорбционные процессы широко используются в прикладной радиохимии, в частности, при выделении радиоактивных элементов из растворов от переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и очистке радиоактивно загрязненных сточных вод. При проведении сорбционных процессов используются как органические ионообменные смолы, так и неорганические сорбенты различных типов. Преимуществами неорганических сорбентов являются: высокая химическая, термическая и радиационно-химическая устойчивость, а также в ряде случаев повышенная селективность к тому или иному элементу.

В настоящем докладе приведены результаты исследований по изучению сорбционно-селективных характеристик различных сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция, а также приведены примеры практического применения сорбционных технологий с использованием селективных неорганических сорбентов в отечественной радиохимической практике.

### Выделение радионуклида $^{137}\text{Cs}$ из растворов от переработки облученного ядерного топлива

Проблема выделения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов от переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) является весьма актуальной. Это связано с важным значением этого долгоживущего радионуклида при переработке и долговременном хранении ЖРО высокого уровня активности, а также ввиду широкого использования соединений  $^{137}\text{Cs}$  в источниках ионизирующего излучения.

Одним из наиболее эффективных способов извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов является сорбционный метод с использованием неорганических сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным для извлечения цезия является сорбент на основе ферроцианида меди – калия марки ФС-10. Данный сорбент обладает высокой селективностью и емкостью по цезию, повышенной радиационной устойчивостью, а также способен к работе в режиме многократно повторяющихся циклов сорбция – десорбция – регенерация:

- сорбция:  $\text{K}_{1.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{II})(\text{CN}_6) + \text{Cs}^+ \rightarrow \text{Cs}_{1.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{II})(\text{CN}_6) + \text{K}^+$ ;
- десорбция:  $\text{Cs}_{1.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{III})(\text{CN}_6) + [\text{Ox}] \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{III})(\text{CN}_6)$ ;
- регенерация:  $\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{III})(\text{CN}_6) + \text{K}^+ + [\text{Red}] \rightarrow \text{K}_{1.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}(\text{II})(\text{CN}_6)$ ;
- $[\text{Ox}] - 6\text{-}8\text{M HNO}_3$ ;  $[\text{Red}] - 0.1\text{-}0.3\text{ M KNO}_2$ .

Десорбция цезия осуществляется раствором азотной кислоты с концентрацией 6-8 моль/л, а регенерация – раствором нитрита калия. С использованием данной технологии начиная с 1988 г. по настоящее время переработаны десятки тысяч кубических метров производственных растворов и выделено более 100 млн кюри  $^{137}\text{Cs}$  в виде азотнокислых десорбатов и солей цезия высокой степени чистоты [1].

### Переработка жидких радиоактивных отходов

При работе предприятий ядерного топливного цикла, а также при использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники образуется значительное количество радиоактивных отходов различного уровня активности. Наибольшую экологическую опасность представляют ЖРО низкого и среднего уровня активности, что связано с их большим объемом, высокой суммарной активностью, а также возможностью неконтролируемого распространения. Таким образом, проблема очистки ЖРО является ключевой для дальнейшего развития всей атомной энергетики и промышленности.

Наиболее актуальной задачей при переработке ЖРО является извлечение долгоживущих и высокотоксичных радионуклидов цезия и стронция. Для удаления данных радионуклидов наиболее широко применяются сорбционные методы с использованием неорганических сорбентов различных типов. Систематические исследования, проведенные в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН, позволили осуществить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для решения данной задачи [2].

Исследования показали, что по отношению к ионам цезия наибольшую селективность проявляют ферроцианидные сорбенты (табл.1).

**Таблица 1.** Значения коэффициентов распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных сорбентах

Наименование типа сорбента	$K_d$ $^{137}\text{Cs}$ , см <sup>3</sup> /г	
	0.1M NaNO <sub>3</sub>	1.0M NaNO <sub>3</sub>
Ионообменные смолы (КУ-2; КБ)	80-400	1-10
Природные и синтетические цеолиты	500-3800	20-600
Оксигидратные сорбенты	40-290	2-5
Фосфаты титана, циркония	3600-7300	700-770
Ферроцианиды переходных металлов	(5-7)×10 <sup>5</sup>	(2-5)×10 <sup>5</sup>

Наиболее часто для очистки растворов от радиоцезия используются сорбенты на основе ферроцианида никеля. Сорбенты данного типа выпускаются в опытно-промышленном масштабе рядом российских предприятий (табл.2).

**Таблица 2.** Основные производители ферроцианидных сорбентов

Наименование, марка сорбента	Характеристика сорбента	Производитель сорбента
НЖС, Селекс, ФНС	Фоц Ni-K на силикагеле	ИФХЭ РАН; МосНПО «Радон», г.Москва
Термоксид-35	Фоц Ni-K на диоксиде Zr	НПФ «Термоксид», г.Заречный
FN-АНМ	Фоц Ni-K на углеволокне	ИХ ДВО РАН, г.Владивосток
FF-Актилен	Фоц Fe-K на углеволокне Актилен	ИХ ДВО РАН, г.Владивосток
Бифеж; Жежел	Фоц Fe-K на целлюлозе или древесине	НПП «Эксорб», г.Екатеринбург

При сорбции стронция наилучшими сорбционно-селективными характеристиками обладают синтетические цеолиты и сорбенты на основе оксидов марганца (III, IV) (табл.3).

**Таблица 3.** Значения коэффициентов распределения ( $K_d$ )  $^{85}\text{Sr}$  на различных сорбентах

Наименование типа сорбента	$K_d$ $^{85}\text{Sr}$ , см <sup>3</sup> /г	
	0.1M NaNO <sub>3</sub>	0.01M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ионообменные смолы (КУ-2×8, КБ)	2000-11000	125-300
Природные и синтетические цеолиты	8000-25000	70-300
Оксигидраты титана, циркония	1000-4000	9-16
Оксиды марганца (III, IV) (МДМ)	35000-40000	1500-2100
Фосфаты титана, циркония	10-60	2-50

В последнее время все большее внимание привлекают сорбенты на основе кристаллических или полукристаллических силикатов титана, проявляющие высокую избирательность при сорбции радионуклидов цезия и стронция. В частности, в Институте сорбции и проблем эндозекологии (ИСПЭ) НАН Украины, г.Киев, синтезированы образцы полукристаллических титаносиликатов щелочных металлов (TiSi-Na) состава:  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ , где М – Na, K,  $n=2-6$  [3]. В Центре наноматериаловедения (ЦНМ) КНЦ РАН (г.Апатиты) синтезированы образцы щелочного титаносиликата (синтетического иванюкита) состава  $(\text{NaK})_3[\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3] \times 6\text{H}_2\text{O}$  фармакосидеритовой структуры.

В таблице 4 приведены результаты по сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  на различных образцах титаносиликатов из раствора 1.0 моль/дм<sup>3</sup> нитрата натрия, рН=6.0 и из модельного раствора кубового остатка АЭС ВВЭР с общим солесодержанием 260 г/дм<sup>3</sup>; рН=11.8. Для сравнения в табл.4 приведены соответствующие значения для ферроцианидного сорбента Термоксид-35 и природного клиноптилолита.

**Таблица 4.** Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных сорбентах в растворе 1.0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaNO}_3$  и в модельном растворе кубового остатка АЭС ВВЭР

№ образца	Наименование образца	$K_d$ $^{137}\text{Cs}$ , см <sup>3</sup> /г в растворе	
		1.0 М $\text{NaNO}_3$	АЭС ВВЭР
1	Синтетический иванокит (ЦНМ КНЦ РАН)	$1.0 \times 10^4$	60
2	Модифицированный синтетический иванокит (ЦНМ КНЦ РАН)	$1.6 \times 10^4$	325
3	TiSi-Na (ИСПЭ НАН Украины)	$6.2 \times 10^4$	620
4	Термоксид-35	$8.1 \times 10^4$	1260
5	Клиноптилолит	113	<5

Представленные в таблице результаты показывают, что образцы титаносиликатов, синтезированные в ЦНМ КНЦ РАН и ИСПЭ НАН Украины, обладают высокими сорбционно-селективными характеристиками при сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из растворов нитрата натрия. Значения  $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  на данных сорбентах сопоставимы со значениями, полученными на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35. При сорбции  $^{137}\text{Cs}$  из модельного раствора кубового остатка АЭС ВВЭР значения  $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  на титаносиликатах значительно снижаются, что связано, по-видимому, с высоким солевым фоном данного раствора.

В связи с аварией на японской АЭС «Фукусима-1» весьма актуальной стала проблема извлечения из морской воды  $^{90}\text{Sr}$ . Для решения данной задачи были испытаны несколько типов неорганических сорбентов: синтетический шабазит IE-95 (США); модифицированный диоксид марганца (МДМ); титаносиликат натрия (TiSi-Na), ИСПЭ НАН Украины и сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария, полученный в ИХ ДВО РАН, г.Владивосток (СРМ-Sr). Полученные результаты приведены в табл.5.

Полученные результаты показывают, что наиболее эффективным при сорбции стронция из морской воды является сорбционно-реагентный материал СРМ-Sr.

**Таблица 5.** Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Сорбент	IE-95	TiSi	МДМ	СРМ-Sr
$K_d$ $^{90}\text{Sr}$ , см <sup>3</sup> /г	70±5	520±20	590±30	6400±330

В настоящее время сорбционные технологии очистки ЖРО широко используются на практике при переработке ЖРО сложного химического и радионуклидного состава [4]. Некоторые примеры практического использования в России сорбционных технологий переработки ЖРО приведены в табл.6.

**Таблица 6.** Сорбционные технологии переработки ЖРО

Тип ЖРО	Основные радионуклиды	Тип сорбента (сорбентов)	Коэффициент очистки	Ресурс, к.о.
ЖРО атомного флота (г.Мурманск)	$^{137}\text{Cs}$ ; $^{90}\text{Sr}$	НЖС (НЖА), ЦМП (цеолит NaA)	60-180	2000-5000
ЖРО спецкомбинатов «Радон»	$^{137}\text{Cs}$ ; $^{90}\text{Sr}$ ; $^{226}\text{Ra}$	Клиноптилолит; ФНС; МДМ	>100	>2500
ЖРО АПЛ (Дальний Восток)	$^{137}\text{Cs}$ ; $^{90}\text{Sr}$	FF-Актилен СРМ- Sr	>100	>2500
Бассейн выдержки ТВЭЛов (ПО «Маяк»)	$^{137}\text{Cs}$	НЖС (НЖА)	30-180	100.000-300.000
Кубовые остатки АЭС	$^{137}\text{Cs}$	Термоксид-35	>100	300-500

Таким образом, результаты систематических научных исследований, а также имеющийся опыт промышленного использования сорбционных технологий с использованием селективных неорганических сорбентов показывает их высокую эффективность для решения многих важных технологических и экологических задач прикладной радиохимии.

Работа выполнена при поддержке российского научного фонда, проект № 15-13-10008.

## Литература

1. Разработка сорбционной технологии извлечения цезия-137 из растворов от переработки облученного ядерного топлива / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Е.Г. Дзекун, Ю.А. Малых // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 92-94.
2. Милютин В.В., Гелис В.М., Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 76-78.
3. Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикатитанатах щелочных металлов / В.В. Стрелко, В.В. Милютин, В.М. Гелис, Т.С. Псарева, И.З. Журавлев, Т.А. Шапошникова, В.Г. Мильграндт, А.И.Бортун // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 64-68.
4. Сорбционные процессы в радиохимической технологии и очистке жидких радиоактивных отходов / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин // 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья»: тез. докл. (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.), СПб., 2013. Ч. 1. С. 30-31.

## Сведения об авторах

### Милютин Виталий Витальевич,

д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г.Москва, Россия, vmilyutin@mail.ru

### Некрасова Наталья Анатольевна,

к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г.Москва, Россия, nnekrassova@gmail.com

### Козлитин Евгений Анатольевич,

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г.Москва, Россия, evgeny\_kozlitin@mail.ru

### Milyutin Vitaly Vitalevich,

Dr.Sc. (Chemistry), A.N.Froumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia, vmilyutin@mail.ru

### Nekrasova Natalia Anatolievna,

PhD (Chemistry), A.N.Froumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia, nnekrassova@gmail.com

### Kozlitin Evgeny Anatolievich,

A.N.Froumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia, evgeny\_kozlitin@mail.ru

УДК 546.6 : 535.37

## ДИЗАЙН И УПРАВЛЕНИЕ ФОТО- И МЕХАНОСТИМУЛИРОВАННЫМИ ПРОЦЕССАМИ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНОИДОВ И P-ЭЛЕМЕНТОВ И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**А.Г.Мирочник**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

### Аннотация

Представлены результаты исследования взаимосвязи молекулярного дизайна, люминесцентных, оптических хемосенсорных и фотохимических свойств в комплексах лантаноидов и р-элементов (бор, сурьма(III), теллур (IV)) и полифункциональных полимерных материалах на их основе.

### Ключевые слова:

*лантаноиды, бор, сурьма(III), теллур(IV), люминесценция, триболоминесценция, сенсоры, полифункциональные материалы.*

## DESIGN AND CONTROL OF PHOTO- AND MECHANOSTIMULATED PROCESSES IN LANTHANIDE AND P-ELEMENT COMPLEXES AND POLYFUNCTIONAL MATERIALS

**A.G. Mirochnik**

*Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok*

### Abstract

The results concerning the interconnection among molecular design and luminescence, optic chemosensory and photochemical properties of lanthanide and p-element (boron, antimony(III), tellurium(IV)) complexes and polyfunctional polymer materials on their base, were presented.

### Keywords:

*lanthanides, boron, antimony(III), tellurium (IV), luminescence, triboluminescence, sensors, polyfunctional materials.*

В сообщении представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, механолюминесцентных, термохромных, оптических хемосенсорных и фотохимических свойств координационных соединений РЗЭ, соединений галогенидов Te(IV) и Sb(III) с внешнесферными азотсодержащими катионами; β-дикетонатов дифторида бора и функциональных полимерных композиций на их основе.

Использование триболоминесцентных сенсоров представляет собой простой в реальном времени, относительно дешевый, беспроводной *in situ* метод регистрации величины и локализации повреждений на больших поверхностях критических объектов (самолеты, мосты, дамбы и т.д.). Одним из перспективных классов триболоминофоров являются интенсивно люминесцирующие комплексы лантаноидов. На примере гомологического ряда хелатов Eu(III) и Tb(III) нами показано, что нецентросимметричность кристаллов не является определяющим фактором в формировании триболоминесцентных свойств. Впервые показано, что при сдвиговой деформации в кристалле вдоль плоскостей спайности наиболее вероятному разрушению могут подвергаться нитрато-группы координационной сферы европия, составляющие плоскости спайности, и, как следствие, являться одной из причин нескомпенсированного заряда на поверхностях скола. Выявлена важная роль структурной неупорядоченности кристаллов в формировании ТЛ-свойств [1].

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Анализ литературных данных показывает, что перспективными соединениями для получения оптических хемосенсоров являются соединения металлов, в частности лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Важно подчеркнуть, что во всех известных случаях при воздействии аналита на лантанидсодержащую систему регистрировалось тушение люминесценции иона. Нам впервые удалось обнаружить уникальный оптический отклик; резкое возрастание интенсивности люминесценции лантанидного иона при воздействии аналита (аммиака, аминов) [2].

К настоящему моменту бета-дикетонаты дифторида бора рассматриваются как люминофоры, которые обладают уникальными оптическими свойствами и могут быть использованы для получения оптических материалов. Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии нами исследованы процессы агрегации ряда β-дикетонатов дифторида бора в растворах и кристаллах.

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, включая газы, метаболиты, в частности, паров полярных растворителей, аммиака, ацетона и моноциклических ароматических углеводородов [3]. Показаны примеры оптических материалов, перспективных для разработки устройств для преобразования и обработки оптических сигналов, записи как статических, так и динамических оптических элементов хранения и обработки оптической информации, для голографии, устройств интегральной оптики [4]. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

## Литература

1. Кристаллическая структура и триболоминесценция центросимметричного комплекса  $[Eu(NO_3)_3(GMFA)_3]$  / Б.В. Буквешкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева, В.Е. Карасев // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 6. С. 1200-1206.
2. Оптические хемосенсорные свойства трис-β-дикетонатов европия(III) / Н.В. Петроченкова, А.Г. Мирочник, А.С. Шишов, А.А. Сергеев, С.С. Вознесенский // Журн. физич. химии. 2014. Т. 88, № 1. С. 115-119.
3. Luminescence of solvate of boron dibenzoylmethanate with benzene: Aggregates formation / E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, I.B. Lvov, V.I. Vovna // Spectrochim. Acta A. 2014. Vol. 120. P. 119-125.
4. Photorecording polymeric waveguide film based on 2,2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine for photonics / A.Yu. Zhizhchenko, Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik, A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 170-175.

## Сведения об авторе

**Мирочник Анатолий Григорьевич,**

д.х.н., Институт химии ДО РАН, г. Владивосток, Россия, mirochnik@ich.dvo.ru

**Mirochnik Anatolii Grigorievich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, mirochnik@ich.dvo.ru

УДК 621.785.532: 762:546.171.1 883

## АЗОТИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

**В.М. Орлов, В.Я. Кузнецов**

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

## Аннотация

Приведены результаты исследования состава и характеристик продуктов, полученных аммонолизом мезопористых магнетермических танталовых порошков с удельной поверхностью от 1.3 до 56 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Установлена зависимость



содержания азота от удельной поверхности прекурсора и температуры аммонолиза. Из порошков с удельной поверхностью  $1.3-10 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  уже после часовой обработки в токе аммиака при температуре  $800^\circ\text{C}$  получена смесь нитридов  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{TaN}$ . Большая удельная поверхность и мезопористая структура позволяют проводить аммонолиз в более мягких условиях. Аммонолизом порошка с удельной поверхностью  $56 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  в течение 1 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$  получен продукт, по составу соответствующий  $\text{TaON}$ . Удельная поверхность оксинитрида  $35 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ .

**Ключевые слова:**

*нитрид тантала, оксинитрид тантала, порошок тантала магнетермический, аммонолиз.*

## AMMOLYSIS OF NANO-POROUS TANTALUM POWDERS

*V.M. Orlov, V.Ya. Kuznetsov*

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the RAS, Apatity, Russia*

**Abstract**

The work presents the results of a study of composition and characteristics of the products obtained by ammonolysis of mesoporous magnesium reduced tantalum powders with specific surfaces of  $1.3$  to  $56 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . A dependence of nitrogen content on the precursor surface and ammonolysis temperature has been established. Already after a one-hour treatment of  $1.3-10 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  powders in an ammonia flow at  $800^\circ\text{C}$  there was obtained a mixture of  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{TaN}$  nitrides. Due to the powders' great specific surface and mesoporous structure, ammonolysis can be conducted under milder conditions. By applying ammonolysis to a powder with a specific surface of  $56 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  for 1 h at  $600^\circ\text{C}$ , we obtained a product with a composition corresponding to  $\text{TaON}$ . The specific surface of the oxynitride was  $35 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ .

**Keywords:**

*tantalum nitride, tantalum oxynitride, magnesium reduced tantalum powder, ammonolysis.*

Нитриды переходных металлов играют роль важных функциональных материалов, перспективных для применениями в огнеупорах, керамике, катализе и других областях техники. В частности, нитрид ( $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ) и оксинитрид ( $\text{TaON}$ ) тантала, характеризующиеся шириной запрещенной зоны  $2.1$  и  $2.5 \text{ eV}$  соответственно, широко изучаются как фотокаталитический материал для разложения воды при облучении видимым светом [1-5]. Обычным способом их синтеза служит аммонолиз порошка  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в токе  $\text{NH}_3$  при высокой температуре [5-7]. При этом использование в качестве прекурсора наноразмерных частиц  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  позволило снизить температуру синтеза до  $700^\circ\text{C}$  и получить нанокристаллический  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  с удельной поверхностью до  $33$  [5]. Представляет большой интерес способ увеличения удельной поверхности путем синтеза мезопористых порошков нитридов [5]. Поскольку для фотокаталитического материала большое значение имеет величина удельной поверхности, рядом авторов велись исследования по получению порошков нитридов с мезопористой структурой. Для этого в качестве прекурсора применяли тройные оксиды тантала, содержащие в своем составе легколетучий металл. Порошок  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  с размером пор от  $10$  до  $40 \text{ нм}$  был получен аммонолизом прекурсора, содержащего кадмий [8]. В другой работе в качестве летучего металла использовали цинк и мезопористый порошок  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  получали аммонолизом при  $800^\circ\text{C}$  в течение  $8 \text{ ч}$  соединения  $\text{ZnTaO}_6$  [9].

Более перспективным представляется использование для получения мезопористых порошков нитридов порошков тантала с большой удельной поверхностью, получаемых магнетермическим восстановлением танталатов магния [10, 11]. Порошки характеризуются мезопористой структурой и при восстановлении  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  их удельная поверхность достигает  $60 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Средний размер пор составляет около  $7 \text{ нм}$ , а расчетный, исходя из величины поверхности, размер частиц  $4-6 \text{ нм}$  [12]. Сочетание макропористости между частицами порошка с их мезопористой структурой при наноразмерной толщине частиц тантала, составляющих каркас порошинок, должны обеспечить получение нитридов при более мягких условиях аммонолиза.

В работе приведены результаты исследование влияния величины удельной поверхности прекурсора и температуры аммонолиза на содержания азота и фазовый состав образующихся продуктов.

В качестве прекурсора для аммонолиза служили порошки тантала, полученные магнетермическим восстановлением  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Последние для уменьшения поверхности подвергали термообработке в вакууме. Характеристики исходных порошков приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Характеристики исходных порошков для аммонолиза

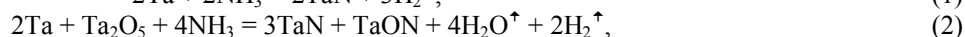
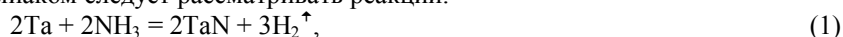
Порошок	Прекурсор	Термообработка, $^\circ\text{C}$	$S, \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$C_{\text{O}}, \%$
1	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1450	1.3	0.35
2	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1200	5.7	1.1
3	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	–	10	2.5
4	$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	–	56	–

Установка аммонолиза представляла собой кварцевую трубку, в которую устанавливалась алундовая лодочка с прекурсором. Нагрев осуществлялся трубчатой печью, температура контролировалась термопарой,

горячий спай которой находился над прекурсором, и поддерживалась с помощью регулятора температуры Термодат-13К2. Газообразный аммиак поступал из баллона через вентиль тонкой регулировки и ротаметр, проходил над лодочкой с прекурсором и выпускался через водяной затвор, позволяющий поддерживать избыточное давление в системе и одновременно поглощать основное количество избыточного аммиака.

Процесс аммонолиза вели в течение 1-3 ч при температуре 600, 800 и 870°C. Масса загруженного порошка составляла 3-5 г. Фазовый состав продуктов реакции определяли на дифрактометрах ДРФ-2 и XRD-6000 (фирмы Shimadzu) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. Идентификацию фаз осуществляли, используя базу дифрактометрических данных PDF-2 ICPDS-ICCD 2002. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости – методом ВЖН. Содержание азота и кислорода определяли методом газо-адсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

На поверхности тантала всегда присутствует пленка естественного оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  толщиной около 2 нм. Количество кислорода в порошке за счет этого оксида составляет около 0.003 мг на  $\text{м}^2$  поверхности. Таким образом, для порошка 4 с поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  его содержание может достигать 15 мас. %. Поэтому при взаимодействии порошка тантала с аммиаком следует рассматривать реакции:



Их приоритет будет зависеть от удельной поверхности порошка. Для порошков с большой удельной поверхностью естественный оксид составляет значительную часть массы порошка (у порошка 4 до 80%) и основной будет реакция (3).

Результаты экспериментов по влиянию удельной поверхности порошков и температуры аммонолиза на содержание азота и фазовый состав продуктов реакции обобщены в табл.2.

**Таблица 2.** Характеристики продуктов аммонолиза

Порошок		T, °C	600	800		870	
№	$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Время, ч	1	1	3	1	3
1	1.3	Фазы	$\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$ Ta	$\text{Ta}_2\text{N}$ TaN	$\text{Ta}_2\text{N}$ TaN	TaN $\text{TaN}_{0.83}$ $\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$ $\text{Ta}_3\text{N}_5$	TaN $\text{TaN}_{0.83}$ $\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$ $\text{Ta}_3\text{N}_5$
		$C_N$	2.0	4.8	5.1	–	7.2
		$C_O$	0.56	0.92	1.1	–	0.72
		$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	1.0	0.9	1.1	–	1.2
2	5.7	Фазы	$\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$	TaN $\text{Ta}_2\text{N}$	TaN $\text{Ta}_2\text{N}$ TaON	TaN $\text{TaN}_{0.83}$ $\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$ $\text{Ta}_3\text{N}_5$	TaN $\text{TaN}_{0.83}$ TaON ( $\text{Ta}_3\text{N}_5$ )
		$C_N$	3.5	–	7.2	–	8
		$C_O$	1.95	–	1.8	–	1.32
		$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	3.7	–	3.9	–	–
3	10	Фазы	$\text{Ta}_2\text{N}_{0.86}$ $\text{Ta}_2\text{O}_5$	–	TaON TaN $\text{Ta}_2\text{N}$	TaN TaON $\text{Ta}_3\text{N}_5$	TaN TaON $\text{Ta}_3\text{N}_5$
		$C_N$	3.4	–	7.3	–	8
		$C_O$	2.1	–	3.1	–	3.2
		$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	6.8	–	8.3	–	6.8
4	56	Фазы	TaON	TaON	TaON	TaON	TaON
		$C_N$	7.3	–	8	–	8
		$C_O$	6.8	–	6.4	–	6.6
		$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	35.2	–	19.3	–	15.9

**Примечание.**  $C_N, C_O$  – содержание азота и кислорода, мас. %.

Следует заметить, что содержание азота в стехиометрических нитридах  $\text{Ta}_2\text{N}$ , TaN и  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  составляет соответственно 3.7, 7.2 и 11.4 мас. %, в оксинитриде TaON содержится 6.6 мас. % азота и 7.6 мас. % кислорода. Данные табл.2 показывают, что для порошков с меньшей поверхностью (1-3) взаимодействие с аммиаком протекает по реакции (1) с образованием на начальной стадии некоторого количества нитрида, близкого по составу  $\text{Ta}_2\text{N}$ . При дальнейшем поглощении азота образуется смесь нитридов различного состава. Содержание кислорода в продуктах аммонолиза этих порошков на уровне исходного. Максимальное содержание азота получено после аммонолиза при температуре 870 °C. Одновременно появляется некоторое количество нитрида состава  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  и оксинитрида. Поскольку при более низких температурах присутствие последнего не наблюдалось, можно предположить, что в данном случае образование оксинитрида, возможно, связано с протеканием реакции окисления при взаимодействии с парами воды.

Аммонолиз порошка тантала с поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  уже при температуре 600°C позволил получить продукт с концентрацией азота, превышающей его содержание в оксинитриде стехиометрического состава. Следует отметить, что состояние продукта близко к рентгеноаморфному (рис.1, кривая 1). Вероятно, это

следствие начала перестройки структуры исходного порошка. С повышением температуры процесса структура полученных продуктов соответствует решетке оксинитрида  $\beta$ -TaON (рис.1, кривые 2-4). Чтобы перевести аморфную фазу в кристаллическое состояние, продукт, полученный аммонолизом при 600°C, подвергли термообработке в вакууме при температуре 800°C в течение часа. Рентгенограммы образцов до и после термообработки представлены на рис.2. После термообработки порошок представлял собой  $\beta$ -TaON с небольшим содержанием  $Ta_2O_5$ , который образуется, скорее всего, за счет насыщения тантала кислородом аморфного оксида, присутствующего на поверхности порошка. Параметры моноклинной решетки оксинитрида, полученного при разных условиях аммонолиза, приведены в табл.3. Некоторый разброс значений может быть следствием погрешности измерений и различной степени отклонения конкретного образца от стехиометрического состава.

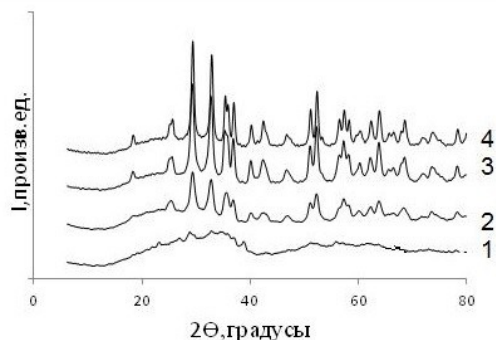


Рис.1. Рентгенограммы продуктов аммонолиза порошка тантала с удельной поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Условия процесса:  
1 – 600°C, 1 ч; 2 – 800°C, 0.25 ч; 3 – 800°C, 3 ч; 870°C, 3 ч

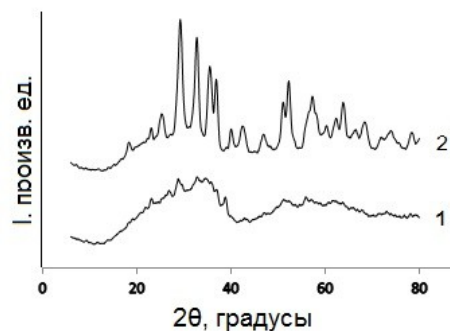


Рис.2. Рентгенограмма продукта аммонолиза при 600°C до(1) и после (2) термообработки

Таблица 3. Параметры решетки оксинитрида, полученного аммонолизом порошка с поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

Условия аммонолиза		600°C термообработан	800°C 0.25 ч	800°C 3 ч	870°C 1 ч	870°C 3 ч	Карта 71-178
Размеры элементарных ячеек, Å	<i>a</i>	4.978(1)	4.983(1)	4.974(1)	4.980(1)	4.977(1)	4.968
	<i>b</i>	5.058(1)	5.040(1)	5.037(1)	5.047(3)	5.035(1)	5.037
	<i>c</i>	5.172(1)	5.183(1)	5.186(1)	5.180(5)	5.187(2)	5.185
	$\beta^0$	99.46(2)	99.82(3)	99.70(12)	99.47(3)	99.77(2)	99.56

Обращают на себя внимание особенности изменения удельной поверхности исходных порошков в процессе аммонолиза. У порошков с поверхностью  $1.3\text{-}10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  после аммонолиза при 600°C она уменьшилась примерно на 30 % и далее оставалась на этом уровне или даже несколько возросла. В то же время у порошка с поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  она уменьшилась почти на 40%, а после 870°C составила всего 28% от исходной.

Исследование пористости полученных порошков нитридов показало, что уменьшение удельной поверхности происходит, в основном, за счет уменьшения количества пор диаметром менее 10 нм. У исходного порошка их поверхность в 1.5 раза больше, чем поверхность пор диаметром более 10 нм. У порошков, азотированных при температуре 600°C, удельные поверхности пор этих размеров сравнялись. У порошка оксинитрида, полученного после азотирования при температуре 870°C, удельная поверхность пор менее 10 нм составляет всего 20% от таковой для пор больше 10 нм и только 8% от исходной. Удельная поверхность пор диаметром более 10 нм уменьшилась при этом всего на 20%.

Таким образом, выполненное исследование подтвердило перспективность использования мезопористых магнетермических порошков в качестве прекурсора для аммонолиза. Из порошка с удельной поверхностью  $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  после часовой выдержки при температуре 870°C получен нитрид состава TaN с небольшой примесью TaON и  $Ta_3N_5$ . Удельная поверхность  $6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Продукт аммонолиза порошка с удельной поверхностью  $56 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  – TaON, удельная поверхность которого составила 35 и  $15.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при температуре процесса 600 и 870°C соответственно. Полученные порошки нитридов характеризуются мезопористой структурой.

## Литература

1. An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation (l 5 500 nm) / G. Hitoki, T. Takata, J.N. Kondo at al. // Chem. commun. 2002. Iss. 16. P. 1698-1699.
2. TaON and  $Ta_3N_5$  as new visible light driven photocatalysts / M. Hara, G. Hitoki, T. Takata at al. // Catalysis Today. 2003. Vol. 78, Iss. 1-4. P. 555-560.
3. Conduction and valence band positions of  $Ta_2O_5$ , TaON, and  $Ta_3N_5$  by UPS and electrochemical methods / W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa at al. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. N 8. P. 1798-1803.
4. Synthesis of  $Ta_3N_5$  nanotube arrays modified with electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation / Y. Cong, H.S. Park, S. Wang et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, Iss. 27. P. 14541-14550.

5. Zhang Q., Gao L. Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation // *Langmuir*. 2004. Vol. 20, Iss. 22. P. 9821-9827.
6. Henderson S.J., Hector A.L. Structural and compositional variations in Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> produced by high-temperature ammonolysis of tantalum oxide // *J. Solid State Chem*. 2006. Vol. 179, Iss. 18. P. 3518-3524.
7. Matizanhuka W.R., Sigalas I., Herrmann M. Synthesis, sintering and characterisation of TaON materials // *Ceram. Intern*. 2008. Vol. 34, Iss. 6. P. 1481-1486.
8. Yang M., DiSalvo F.J. Template-free synthesis of mesoporous transition metal nitride materials from ternary cadmium transition metal oxides // *Chem. Mater*. 2012. Vol. 24, Iss. 22. P. 4406-4409.
9. Mesoporous metal nitride materials prepared from bulk oxides/ M. Yang, M.J. MacLeod, F. Tessier, F.J. DiSalvo // *J. Am. Ceram. Soc*. 2012. Vol. 95, Iss. 10. P. 3084-3089.
10. Пат. 2465097 Рос. Федерация, МПК В22F 9/22 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Орлов В.М., Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011117870/02; заявл. 04.05.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
11. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // *ДАН*. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.
12. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93-97.

#### **Сведения об авторах**

##### **Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Кузнецов Виктор Яковлевич,**

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

##### **Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kuznetsov Viktor Yakovlevich,**

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

УДК 669.27.3

## **СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ**

**В.М. Орлов, М.Н.Мирошниченко, Т.И.Макарова**

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

#### **Аннотация**

Исследован процесс получения вольфраматов кальция и магния методом спекания оксидов. Предложены варианты получения однородной шихты. Показано, что для получения вольфрамата кальция состава Ca<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> необходимо перед спеканием пресование шихты в таблетки с плотностью 2.5-3 г·см<sup>-3</sup>, тогда как для CaWO<sub>4</sub> и MgWO<sub>4</sub> достаточно просто уплотнить шихту.

#### **Ключевые слова:**

*синтез, вольфрамат кальция, вольфрамат магния.*

## **SYNTHESIS OF CALCIUM AND MAGNESIUM TUNGSTATES BY SINTERING**

**V.M. Orlov, M.N. Miroshnichenko, T.I. Makarova**

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the RAS, Apatity, Russia*

#### **Abstract**

The process of obtaining calcium and magnesium tungstates by sintering their oxides has been studied. The variants of homogeneous mixture obtaining have been proposed. It was shown for calcium tungstate composition Ca<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> need to pre-compression blend into tablets with a density of 2.5-3 g·cm<sup>-3</sup> before sintering, whereas for CaWO<sub>4</sub> and MgWO<sub>4</sub> sufficient to condense mix material.

#### **Keywords:**

*synthesis, calcium tungstate, magnesium tungstate.*

Обзор областей применения вольфрама показывает, что благодаря уникальным свойствам он нашел применение во многих отраслях промышленности. Области использования чистого металла и вольфрамсодержащих сплавов основаны, главным образом, на их тугоплавкости, твердости и химической стойкости. Многие соединения вольфрама являются отличными катализаторами [1]. При этом во многих приложениях в качестве исходного материала требуются высокодисперсные металлические порошки вольфрама. Ранее было показано, что получение нанопорошков тантала и ниобия с рекордно большой поверхностью возможно при восстановлении сложных оксидных соединений этих металлов магнием [2, 3]. Порошки отличаются мезопористой структурой. Оставшийся после выщелачивания продуктов реакции металлический каркас повторяет форму и размеры частицы прекурсора. Удельная поверхность такого порошка зависит от содержания второго оксида в восстанавливаемом соединении. Представляет интерес возможность увеличения удельной поверхности порошков вольфрама при использовании в качестве прекурсора вольфрамов кальция и магния.

Цель настоящей работы – исследование синтеза вольфраматов кальция и магния для использования в качестве прекурсоров используемых для получения порошков вольфрама магнетермическим восстановлением.

Известно, что для получения сложных оксидов молибдена и вольфрама используют золь-гель метод, синтез в водных растворах и спекание исходных оксидов [4].

Для использования в процессе магнетермического восстановления от прекурсора не требуется строгая монофазность и наноразмеры частиц, которые определяют функциональные характеристики соединений. Поэтому наиболее приемлемым способом синтеза для наших целей является метод спекания.

При реализации спекания исходных оксидов в зависимости от состава синтезируемого продукта и исходных компонентов термообработку проводят в интервале температуры 800-1300°C. Состав получающихся фаз напрямую зависит от степени перемешивания и уплотнения исходных компонентов. Поскольку эффективное смешивание твердых веществ является достаточно трудной задачей, процесс синтеза обычно осуществляют в несколько стадий с промежуточным измельчением.

В системе Mg-O-W существует вольфрамат состава  $MgWO_4$  и, возможно,  $Mg_4WO_7$ ; в системе Ca-O-W – известны соединения  $CaWO_4$ ,  $Ca_3WO_6$ .

В качестве исходных материалов для синтеза этих соединений использовали триоксид вольфрама марки «ч» по ТУ 9-09-17-250-88, оксид магния (марка «х.ч.») или кальция (марка «ч») и карбонат кальция (марки «ч») или основной карбонат магния (марка «ч»).

Синтез осуществляли соответственно реакциям:



В первых опытах исходные компоненты смешивали вручную растиранием в фарфоровой ступке. Навески реагентов для синтеза вольфрамата кальция  $CaWO_4$  составляли 9.6 г CaO и 40 г  $WO_3$ , для  $Ca_3WO_6$  – соответственно 16.8 и 40 г; для  $MgWO_4$  – 27 г MgO и 40 г  $WO_3$ . Перемешанную шихту прессовали в таблетки диаметром 38 мм и спекали в муфельной печи при температуре 800°C в течение 4 ч. Спеченные таблетки измельчали в порошок, прессовали и вновь спекали. Содержание компонентов оценивали по интенсивности пиков на дифрактограммах продуктов синтеза. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Состав продуктов синтеза на разных стадиях получения приведен в табл.1. Полученные результаты свидетельствуют о недостаточном усреднении шихты при ручном перемешивании. Поэтому в дальнейшем смешивание реагентов проводили в шаровой мельнице (объем мельницы 700 мл, количество шаров – 37, диаметр шара 20 мм, скорость вращения – 60 мин<sup>-1</sup>).

**Таблица 1.** Состав продуктов синтеза вольфраматов кальция и магния

Синтезируемое соединение	№ спекания	Состав, об. %		
		$CaWO_4$	$Ca_3WO_6$	$WO_3$
$CaWO_4$	1	65	–	35
	2	70	–	30
	3	75	–	25
$Ca_3WO_6$	1	70	Следы	30
	2	80	20	–
	3	65	35	–
$MgWO_4$		$MgWO_4$	$WO_3$	MgO
	1	60	20	20
	2	65	–	–

Навески реагентов для синтеза вольфрамата кальция  $\text{CaWO}_4$  составляли 26 г  $\text{CaCO}_3$  и 60 г  $\text{WO}_3$ , для  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  – соответственно 78 и 60 г. Исходные компоненты смешивали как на воздухе, так и в водной среде (соотношение Т:Ж=1:1, время перемешивания 5-12 ч). После смешивания в водной среде полученную в виде пасты шихту сушили при температуре 100°C. Оба вида шихты прессовали в таблетки диаметром 38 мм. Первое спекание проводили в муфельной печи при температуре 800°C в течение 4 ч. Благодаря хорошему перемешиванию уже после первого спекания в шихте отсутствовал оксид вольфрама, а количество соединения  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  находилось в пределах 50-60%, что позволило последующие спекания проводить при более высокой температуре. Для увеличения доли основного вещества шихту подвергали повторному спеканию. Результаты представлены в табл.2.

**Таблица 2.** Характеристики продуктов синтеза вольфраматов кальция

Соединение	№ п/п	№ спекания	Среда	Условия спекания		Состав, об. %		$\gamma$ , г·см <sup>-3</sup>
				T, °C	$\tau$ , ч	$\text{Ca}_3\text{WO}_6$	$\text{CaWO}_4$	
$\text{CaWO}_4$	1	1	–	800	4	–	100	1.1
	2	1	H <sub>2</sub> O	800	4	–	100	1.2
$\text{Ca}_3\text{WO}_6$	1	1	–	800	4	60	40	–
		2		900	4	90	10	1.0
	2	1	H <sub>2</sub> O	800	4	50	50	0.8
		2		900	4	70	30	0.9
		3		1200	1	100	–	1.0
	3	1	H <sub>2</sub> O	800	4	50	50	1.0
		2		900	6	80	20	1.0
		3		1100	2	95	5	1.0
		3н		1100	2	92	8	0.9

**Примечание.** Индекс «н» – спекание насыпью.

Видно, что смешивание в водной среде не улучшило качество получаемого продукта. Спекание спрессованной шихты и спекание насыпью дает близкие результаты (опыт № 3). Поэтому в дальнейшем можно повторное спекание проводить насыпью.

Навески реагентов для синтеза  $\text{MgWO}_4$  при смешивании в шаровой мельнице составляли 60 г  $\text{WO}_3$  и 11 г  $\text{MgO}$  (опыты № 1-3) или 26 г основного карбоната магния  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (опыт № 4). Процесс осуществляли в водной среде (опыты № 1, 2, 4) и на воздухе (опыт № 3) Температура спекания таблеток 800°C. Характеристики полученных продуктов представлены в табл.3.

**Таблица 3.** Характеристики продуктов синтеза вольфрамата магния

№ п/п	№ спекания	Время, ч		Состав, %		$\gamma$ , г·см <sup>-3</sup>
		перемешивания	спекания	$\text{MgWO}_4$	$\text{WO}_3$	
1	1	6	4	70	30	1.1
2	1	6	4	90	10	1.3
	2	6	6	96	4	1.5
3	1	12	4	100	–	1.2
4	1	6	4	100	–	0.8

Использование карбонатов кальция и магния в качестве исходного соединения для синтеза вольфраматов не привело к увеличению содержания углерода в конечном продукте, так как карбонаты при температуре синтеза разлагаются с образованием оксидов и углекислого газа.

Для получения больших порций шихты была исследована возможность с использованием смесителя турбулентного «С 2.0» с объемом стакана 1 л. Смешивание осуществляли в водной среде при Т:Ж=1:1, частота вращения 40 Гц, время перемешивания – 4 ч. Навеска оксида вольфрама составляла 240 г, карбоната кальция – 312 г, основного карбоната магния – 104 г. После завершения процесса перемешивания шихту сушили при 100°C, загружали в корундовый тигель, уплотняли вручную и спекали в муфельной печи при 800°C в течение 4 ч. После первого спекания, в отличие от спекания таблеток из шихты, полученной смешиванием в шаровой мельнице, в продукте синтеза вольфрамата кальция было всего 10%  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  и осталось около 40%  $\text{WO}_3$ . Только после третьего спекания в шихте не обнаружен  $\text{WO}_3$ . При этом синтезированный продукт представлял собой смесь вольфраматов  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  и  $\text{CaWO}_4$  (табл.4). Насыпная плотность продукта 0.7 г·см<sup>-3</sup>. Как свидетельствуют данные табл.4, вольфрамат магния при таком способе перемешивания и спекании насыпью был получен за три стадии спекания-размола. Насыпная плотность продукта составила 1.6 г·см<sup>-3</sup>, что в 2 раза выше насыпной плотности  $\text{MgWO}_4$ , полученного спеканием таблеток при температуре 800°C. Увеличение плотности полученного материала означает, что спекание шихты при температуре 900°C протекает значительно интенсивней, что и позволило получить однофазный продукт.

**Таблица 4.** Характеристики вольфраматов кальция и магния, полученных с использованием турбулентного смесителя

Синтезируемое соединение	№ п/п	№ спекания	Температура спекания, °С	Состав, об. %		
				CaWO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	WO <sub>3</sub>
Ca <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	1	1	800	50	30	20
		2	800	60	30	10
		3	800	70	30	–
		4	900	20	80	–
MgWO <sub>4</sub>	1	1	800	60	20	20
		2	800	80	10	10
		3	900	100	–	–

Дифференциально-термический анализ подготовленной шихты  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4 + WO_3$  и  $CaCO_3 + WO_3$  не выявил тепловых эффектов, соответствующих образованию синтезируемых соединений. На термограммах присутствовали только температурные эффекты разложения карбонатов  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$  при температурах 279, 455 и 526°С и  $CaCO_3$  при 856°С.

Из синтезированных вольфраматов кальция и магния магниетермическим восстановлением были получены мезопористые порошки вольфрама с величиной удельной поверхности до  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что подтверждает нашу гипотезу о возможности увеличения удельной поверхности порошков тугоплавких металлов при использовании в качестве прекурсора их сложных оксидов.

#### Литература

- Schubert W.D., Lassner E. Tungsten: properties chemistry technology of the element alloys and chemical compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.
- Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. № 5. С. 555-558.
- Орлов В.М. Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. № 5. С. 555-558.
- Синтез сложных оксидов редких элементов IV и V групп (обзор) / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, О.Г. Громов, В.Т. Калинин // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 14-18.

#### Сведения об авторах

##### **Орлов Вениамин Моисеевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Мирошниченко Марина Николаевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Макарова Татьяна Иосифовна,**

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

##### **Orlov Veniamin Moiseevich,**

Dr.Sc (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KCS of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Miroshnichenko Marina Nikolaevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tantal@chemy.kolasc.net.ru

##### **Makarova Tatiana Iosifovna,**

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

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

*В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, А.И. Князева*

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

### Аннотация

Исследовано изменение поверхности и пористости порошков тантала, полученных магниетермическим восстановлением пентаоксидов тантала и ниобия, а также танталата и ниобата магния состава  $Mg_4Ta_2O_9$  и  $Mg_4Nb_2O_9$ . Показано, что у порошков с мезопористой структурой уменьшение поверхности при термообработке происходит в первую очередь из-за снижения количества пор диаметром до 15-20 нм.

### Ключевые слова:

*порошок тантала, порошок ниобия, термообработка, удельная поверхность, пористость.*

## CHANGES IN THE SURFACE AND POROSITY OF MAGNESIUM-REDUCED TANTALUM AND NIOBIUM POWDERS DURING HEAT TREATMENT

*V.M.Orlov, T.Yu.Prokhorova, A.I.Knyazeva*

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

### Abstract

Changes in the surface and porosity of tantalum powders, obtained by magnesium reduction of tantalum oxide and magnesium tantalate  $Mg_4Ta_2O_9$ , and niobium powder obtained by magnesium reduction of magnesium niobate  $Mg_4Nb_2O_9$  have been studied. It has been shown that decreasing of surface and porosity in powders subjected to heat treatment is found to be primarily caused by diminishing of the number of pores less than 15-20 nm.

### Keywords:

*tantalum powder, niobium powder, heat treatment, specific surface, porosity.*

При производстве конденсаторного порошка термообработка является неотъемлемой частью процесса [1]. Ее применяют для корректировки поверхности, насыпной плотности и текучести порошков [2]. Термообработка порошков с большой удельной поверхностью сопряжена со значительными потерями поверхности уже при относительно низкой температуре. Порошки, полученные в процессе восстановления оксидных соединений тантала и ниобия парами магния, характеризуются мезопористой структурой. При относительно крупном размере частиц поверхность порошка определяется поверхностью внутренних пор [3, 4]. Представляло интерес изучить изменение удельной поверхности и пористости порошков такого типа в процессе термообработки.

В работе использовали магниетермический порошок ниобия, полученный восстановлением  $Mg_4Nb_2O_9$ , с удельной поверхностью на уровне  $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и порошок тантала, полученный восстановлением пентаоксида тантала (порошок 1, 2) с удельной поверхностью 4.8 и  $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и танталата магния состава  $Mg_4Ta_2O_9$  (порошки 3, 4) с удельной поверхностью 27 и  $43 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Термообработку порошка проводили в вакууме  $(1.5-3.0) \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  при температуре 600-1200°C в течение 30 мин. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ, микропористость – методом ВЖН на приборе TriStar II 3020. Легирование порошков фосфором проводили введением в порошок ортофосфорной кислоты в количестве 0.05% в пересчете на фосфор. Для изготовления анодов порошок прессовали в таблетки диаметром 2.95 мм, сырой плотностью  $5.0-5.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Аноды спекали в вакуумной печи сопротивления при остаточном давлении не более  $7 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$  и температуре 1150°C. Выдержка при максимальной температуре составляла 15 мин. Оксидирование анодов вели при температуре 80°C в 0.1%-м растворе ортофосфорной кислоты до максимального напряжения 16 В при постоянной плотности тока 120 мА/г, а затем при постоянном напряжении в течение 3 ч. Измерения емкости проводили с помощью прибора для измерения иммитанса Е7-20 в 38%-м растворе серной кислоты, катод – черная платина.

Изменение удельной поверхности порошка ниобия в зависимости от температуры термообработки приведено на рис.1, распределение пор в исходном и термообработанном порошке приведено на рис.2.

Уже термообработка порошка при 600°C привела к сокращению удельной поверхности в 4 раза. При этом средний диаметр пор в порошке вырос в 2.5 раза – с 10 до 25 нм. Значительное изменение площади пор произошло за счет сокращения количества пор с диаметром менее 15 нм. В исходном порошке на долю этих пор приходится 86% всей поверхности, в то время как у термообработанного при 600°C только 22%. Следует заметить, что после термообработки при температуре 600 и 700°C увеличилось количество и, соответственно, поверхность пор крупнее 20 нм (кривые 2 и 3 рис.2). Считается, что температура начала спекания  $T_{нс}$  равна 0.3



температуры плавления  $T_{пл}$  [5], для ниобия это составляет  $740^{\circ}\text{C}$ . Поскольку металлический каркас частицы порошка с нанопористой структурой представляет собой наноразмерные частицы металла, то в данном случае может иметь место снижение температуры плавления, пропорциональное уменьшению среднего размера частиц [6, 7]. Этим фактом и объясняется значительное изменение поверхности и пористости порошка при относительно низкой температуре термообработки. При температуре термообработки  $800^{\circ}\text{C}$  сокращение поверхности произошло за счет пор диаметром меньше 25 нм. Количество пор большего размера не уменьшилось. Дальнейшее увеличение температуры термообработки привело к сокращению количества пор во всем исследуемом диапазоне.

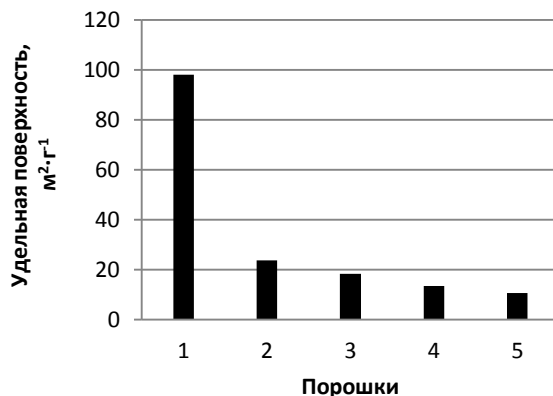


Рис.1. Удельная поверхность исходного и термообработанного порошка ниобия. Порошки: 1 – исходный; термообработанные,  $^{\circ}\text{C}$ : 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 1000

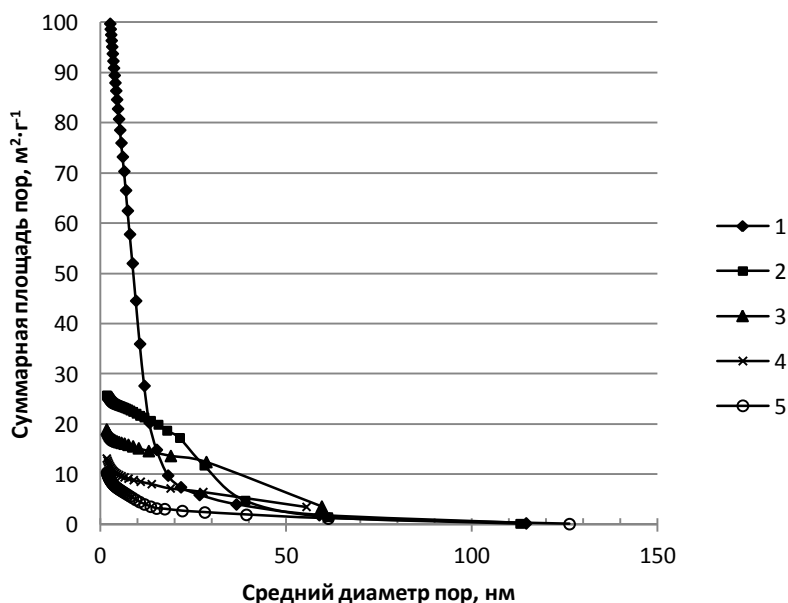


Рис.2. Суммарные кривые распределения пор до и после термообработки порошка ниобия. Порошки: 1 – исходный, термообработанные,  $^{\circ}\text{C}$ : 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 1000

Изменение удельной поверхности порошков тантала в зависимости от температуры термообработки приведено на рис.3.

При исследовании влияния термообработки на поверхность и пористость порошков тантала часть порошков перед термообработкой легировали фосфором (порошки 1ф, 3ф). Как видно из рис.3, в первом случае введение фосфора на стадии термообработки снизило потери поверхности на 5-10 %. При термообработке второго порошка легирование фосфором на изменение поверхности практически не влияло.

Сравнивая кривые 1-3 рис.3 можно увидеть влияние размерного фактора на изменение поверхности порошков. Средний расчетный диаметр частиц порошка 1 в 2 раза больше, чем у порошка 2, и потери его поверхности после термообработки при  $900^{\circ}\text{C}$  на 10% меньше. Порошок 3, полученный восстановлением танталата магния, поверхность которого в 6 раз больше, чем у порошка 1 при этой температуре потерял 70% поверхности – на 33% больше.

Распределение пор в порошках в зависимости от температуры термообработки порошков с удельной поверхностью 10 и  $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  приведено на рис.4.

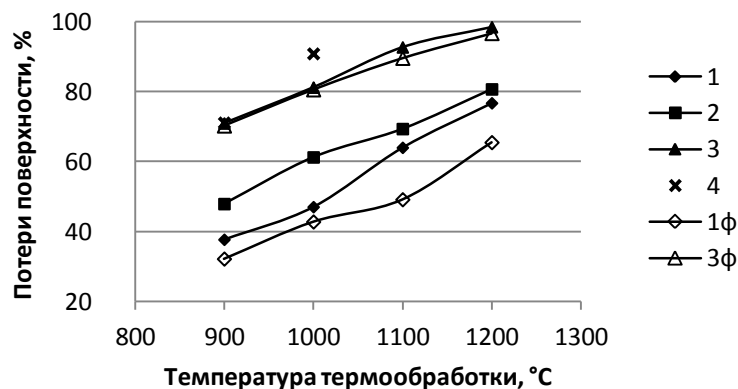


Рис.3. Потери поверхности порошка тантала в зависимости от температуры термообработки. Удельная поверхность исходных порошков,  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ : 1 – 4.8; 2 – 10; 3 – 27; 4 – 43. Порошки с индексом «ф» предварительно легированы фосфором

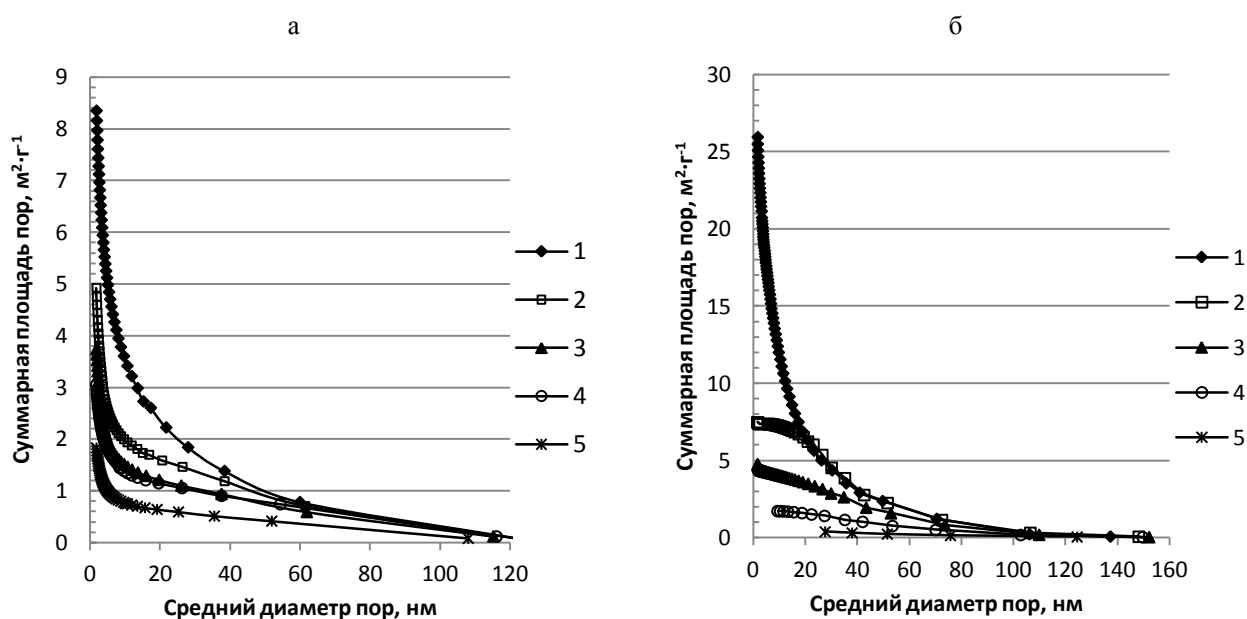


Рис.4. Суммарные кривые распределения пористости после термообработки порошков 2 (а) и 3 (б). Удельная поверхность исходных порошков: а –  $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; б –  $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Порошки: 1 – исходные, термообработанные, °C: а: 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1100, 5 – 1200

При термообработке порошков с осколочной формой частиц или натриетермических порошков с удельной поверхностью  $1-2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  изменение поверхности происходит, в основном, за счет образования контактных перешейков при спекании частиц между собой, т.е. за счет укрупнения частиц. Магниетермические порошки имеют другую морфологию. Это мезопористые порошки, где основной вклад в поверхность порошка вносит поверхность пор нанометрического диапазона (рис.2, 4). При термообработке таких порошков в первую очередь происходит зарастание мелких пор. Так, из рис.4б видно, что в термообработанном при  $900^\circ\text{C}$  порошке тантала поверхность пор снижается в 3.5 раза за счет сокращения количества пор диаметром меньше 20 нм, средний диаметр пор при этом возрастает с 16 до 39 нм.

Столь существенное изменение поверхности и пористости не могло не сказаться на характеристиках анодов. На рис.5 представлены зависимости радиальной усадки и удельного заряда анодов от температуры термообработки порошка с удельной поверхностью  $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , полученного восстановлением танталата магния.

Резкое снижение радиальной усадки связано с изменением пористой структуры термообработанного порошка и изготовленного из него анода. Снижение радиальной усадки, т.е. увеличение макропористости анода, способствует сохранению удельного заряда. Кроме того, в анодах, заформованных до 16 В, поры диаметром менее 32 нм заполняются анодным оксидом и не вносят вклад в величину заряда. Поэтому термообработка порошка при  $900-1000^\circ\text{C}$ , при которой вклад больших пор в удельную поверхность многократно возрастает (с 16 до 60% поверхности пор), позволила в полной мере сохранить удельный заряд.

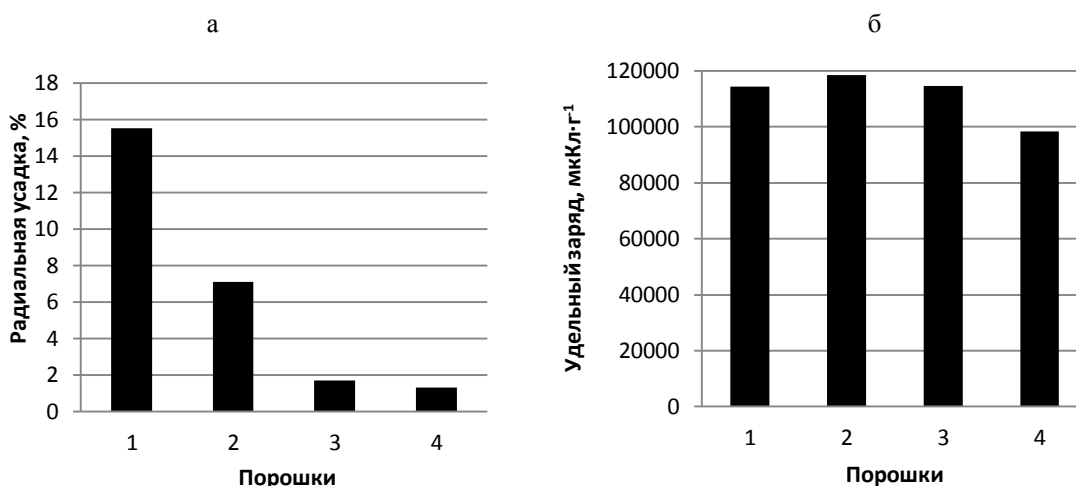


Рис.5. Радиальная усадка (а) и удельный заряд (б) анодов из исходного ( $S = 27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и термообработанного порошка. Порошки:

1 – исходный, термообработанные, °С: 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1100. Температура спекания анодов 1150°С, выдержка 15 мин

Как видно из приведенных на рис.5б данных, аноды из термообработанного порошка с удельной поверхностью на уровне  $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (термообработка при 1000°С) имели такой же заряд, как и из порошка с удельной поверхностью  $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , т.е. степень реализации поверхности в анодах из термообработанного порошка возросла более чем в 5 раз.

#### Литература

1. Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Гранулирование танталовых конденсаторных порошков // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГГУ, 2007. Вып. 1. С. 47-54.
2. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики / Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов // Металлы. 2014. № 4. С. 86-89.
3. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.
4. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93-97.
5. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
6. Температура начала спекания ультрадисперсных порошков / В.Н. Троицкий, А.З. Рахматуллина, В.И. Берестенко, С.В. Гуров // Порошковая металлургия. 1983. № 1. С.13-15.
7. Алымов М.И., Мальгина Е.И., Степанов Ю.Н. Модель начальной стадии спекания ультрадисперсных металлических порошков // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78, вып. 1. С. 5-8.

#### Сведения об авторах

##### Орлов Вениамин Моисеевич,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, orlov@chemistry.kolasc.net.ru

##### Прохорова Татьяна Юрьевна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tantal@chemistry.kolasc.net.ru

##### Князева Анастасия Игоревна,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tantal@chemistry.kolasc.net.ru

Orlov Veniamin Moiseevich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, orlov@chemistry.kolasc.net.ru

##### Prokhorova Tatiana Yurievna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tantal@chemistry.kolasc.net.ru

##### Knyazeva Anastasiya Igorevna,

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tantal@chemistry.kolasc.net.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВА, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, В.В. Ефремов, О.Э. Кравченко, **В.Т.Калинников**

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

### Аннотация

Исследованы получение, физико-химические и оптические свойства монокристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором. Проведены исследования условий получения легированной бором шихты методом твердофазного синтеза. Для получения методом синтеза – грануляции легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в качестве поставщика катионов  $\text{B}^{3+}$  использована борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Использование оксида бора вследствие его высокой твердости и высокой гигроскопичности в измельченном состоянии признано нецелесообразным. Определены технологические режимы выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в зависимости от величины температурного градиента теплового узла.

### Ключевые слова:

*легированные кристаллы ниобата лития, микроструктура кристаллов, получение, физико-химические и оптические свойства.*

## PREPARATION AND PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS GROWN FROM MELTS OF CONGRUENT COMPOSITION DOPED WITH BORON

М.Н. Palatnikov, I.V. Biryukova, O.V. Makarova, V.V. Efremov, O.E. Kravchenko, **V.T. Kalinnikov**

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

### Abstract

Obtaining, physic-chemical and optical properties have been investigated for lithium niobate single crystals grown from melts doped by boron. Researches of obtaining conditions have been carried out for the boron doped charge created by solid phase synthesis. For obtaining of boron doped charge  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  the source of  $\text{B}^{3+}$  cations have been boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Boron oxide was recognized as an inappropriate because it is highly hard and is highly hygroscopic in the crushed condition. Technological regimes depending on the value of temperature gradient in the thermal unit were detected for growing of  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  single crystals.

### Keywords:

*doped lithium niobate single crystals, microstructure, obtaining, physic-chemical and optical properties.*

Модифицирование свойств монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  путем легирования с целью улучшения их оптического качества является одним из наиболее перспективных способов получения новых материалов, обладающих более высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами и повышенной стойкостью к оптическому повреждению. Подобный эффект наблюдается при введении пороговых концентраций  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [1-4] и низких концентраций  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  [4]. Причем существенное влияние на оптическую однородность оказывает и способ введения примеси [4-6]. Высокие оптические качества монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенных из расплавов с концентрацией бора 0.08 и 0.12 вес. %, установлено в работе [4]. Однако актуальным является разработка более технологичного способа введения примеси. В связи с этим были проведены исследования условий получения методом твердофазного синтеза легированной бором шихты и технологических режимов выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в зависимости от температурного градиента теплового узла.

Гранулированная шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  была получена методом твердофазного синтеза из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_3\text{BO}_3$  марки ОСЧ. Однородность исходной смеси обеспечивалась тщательным перемешиванием компонентов в смесителе «пьяная бочка» в течение 24 ч. Контроль концентрации примеси в шихте осуществляли методами атомной абсорбции с точностью  $1 \cdot 10^{-3}$  вес. % и масс-спектральным анализом до  $1 \cdot 10^{-7}$  вес. %. Монокристаллы ниобата лития, легированные бором диаметром 28 мм и длиной цилиндрической части 40 мм, были выращены в направлении (001) методом Чохральского из платиновых тиглей  $\varnothing$  75 мм в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа «Кристалл 2». Скорость перемещения составляла 0.5 мм/ч и скорость вращения -14 об/мин. С целью снятия термоупругих напряжений выращенные монокристаллы подвергались термической обработке (ТО) при  $T=1240^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в высокотемпературной печи «Лантан». Для определения концентрации примеси в легированных монокристаллах срезают пластины верхней и нижней цилиндрической части були. Оставшуюся часть були

монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале (1241-800°C) Концентрация бора в кристаллах определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) с точностью  $1 \cdot 10^{-7}$  вес. %, поскольку метод атомной абсорбции оказался мало эффективным из-за низкой чувствительности. Исследования мезо- и микроструктуры проводили с помощью системы анализа изображения «Thixomet», включающей оптический микроскоп Axio Observer.D1m фирмы «Carl Zeiss», состыкованный через цифровую видеокамеру PixeLink PL-B774U. Пластины предварительно шлифовали, полировали и травили при комнатной температуре в течение 20 ч в смеси  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ . Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы проводили на установке NETZSCH STA 409 PC/PG. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XDR-6000.

## Результаты и их обсуждение

При приготовлении смеси для получения методом синтеза – грануляции легированной шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в качестве поставщика катионов  $\text{B}^{3+}$  была использована борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , так как использование оксида бора, вследствие его высокой твердости и высокой гидроскопичности в измельченном состоянии, не представлялось возможным. Технология синтеза обрабатывалась на малых (по 100 г) порциях смеси. При этом  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  брали в соотношении, равном составу конгруэнтного плавления ниобата лития, а количество  $\text{H}_3\text{BO}_3$  рассчитывалось на номинально чистый  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  таким образом, что ожидаемое содержание бора в шихте  $[\text{B}] \approx 0.25$  вес. %. Условия получения гранулированной шихты выбирались по данным ДТА и ТГ. Данные ТГ показывают, что потеря массы происходит в три стадии. При  $\sim 141^\circ\text{C}$  происходит разложение борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , что согласуется с [7]. При  $\sim 743^\circ\text{C}$  происходит разложение карбоната лития. Далее идут лишь диффузионные процессы образования соединения ниобата лития. Обращает на себя внимание тот факт, что температура плавления смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , равная  $1254.8^\circ\text{C}$ , несколько выше температуры плавления номинально чистого ниобата лития ( $1253^\circ\text{C}$ ) [8], но температура грануляции снижается до  $1243.2^\circ\text{C}$  (рис.1). Это связано с тем, что в отличие от чистого ниобата лития исходная смесь плавится инконгруэнтно. В случае номинально чистого ниобата лития, конгруэнтно плавящегося, пик плавления более резкий и температура грануляции шихты максимально приближена к температуре плавления. И, наоборот, в случае легированной шихты структурные преобразования начинаются при более низкой температуре. График синтеза-грануляции номинально чистого ниобата лития, полученного из пентаоксида ниобия и карбоната лития, и технологический режим получения легированной бором шихты представлены на рис.1.

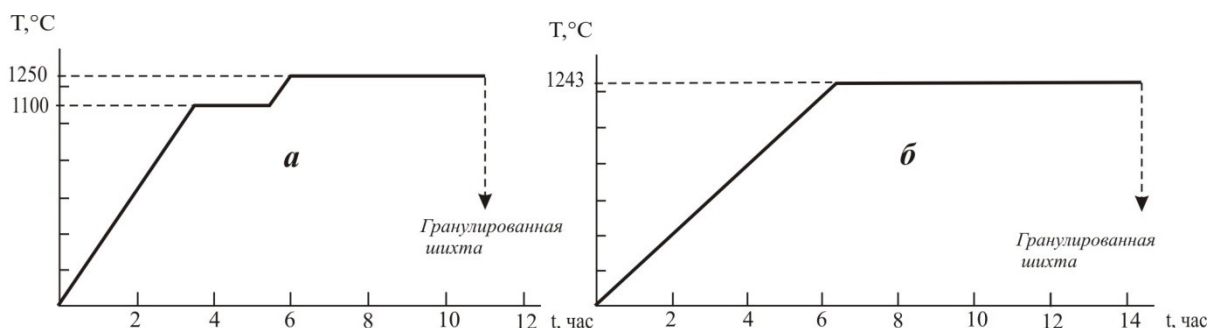


Рис.1. Режим получения гранулированной шихты из смеси:

*a –  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; б –  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{H}_3\text{BO}_3$  в едином цикле синтез – грануляция*

С целью снижения потерь примеси бора и на основании данных ДТА была исключена выдержка при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Нагрев исходной механической смеси компонентов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  производился со скоростью 200 град/ч до температуры  $1243^\circ\text{C}$ . С целью наиболее полного прохождения процесса синтеза продолжительность выдержки при максимальной температуре была увеличена в 1.6 раза до 8 ч (рис.1). В результате была получена однофазная шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  с крупными гранулами в количестве 1800 г (масса полной загрузки тигля  $\varnothing 75$  мм составляет 1180 г). Насыпной вес составил  $\sim 2.8$  г/см<sup>3</sup>, что несколько ниже насыпного веса гранулированной шихты номинально чистого ниобата лития ( $\sim 3.0$  г/см<sup>3</sup>) [9]. Концентрацией бора в шихте по данным метода атомной абсорбции составила 0.18 вес. %. Потери массы бора вследствие его высокой летучести не превышают 0.28 вес. %. В процессе исследования возможности получения монокристаллов из расплава ниобата лития, содержащего 0.18 вес. % бора, были использованы тепловые узлы, отличающиеся величиной осевого градиента над расплавом и наличием или отсутствием изотермы в зоне послеростового отжига монокристалла. Скорость роста варьировали путем изменения непосредственно скорости перемещения и за счет уменьшения диаметра монокристалла. Так, в различных тепловых условиях и технологических режимах была получена серия монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . Концентрация бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и результаты обработки экспериментальных данных исследования микроструктуры кристаллов представлены в табл. Внешний вид буль после термической обработки (ТО) и микроструктура пластин, срезанных с конусной части монокристаллов после ТО, представлены на рис.2.

Концентрация бора в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  и результаты обработки экспериментальных данных исследования микроструктуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , полученных при различных температурных градиентах технологических режимах

$dT/dZ$ , град/мм	1	2		<2	3	
№ кристалла	1	4	5	6	7	8
Скорость вытягивания $V_p$ , мм/ч	1.1	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
Диаметр кристалла, мм	45	35	32	32	32	30
Скорость роста $V_p$ , мм/час	1.75	0.82	0.78	0.78	0.63	0.61
Доля расплава, %	25	12	10	10	10	8
Средний диаметр пробоев, мкм		112		188	14	14.7
Плотность пробоев, шт/мм <sup>2</sup>		3.8		6.8	4	7.3
[B], вес. % Сконус	0.04	0.00062	0.00013	0.00144	0.00001	0.00006
[B], вес. % Сторец		0.00239	0.00047	0.00954	0.00041	0.00028
Продолжительность выдержки кристалла после отрыва при максимальной температуре, мин	60'	60'	300'	60'	60'	240'

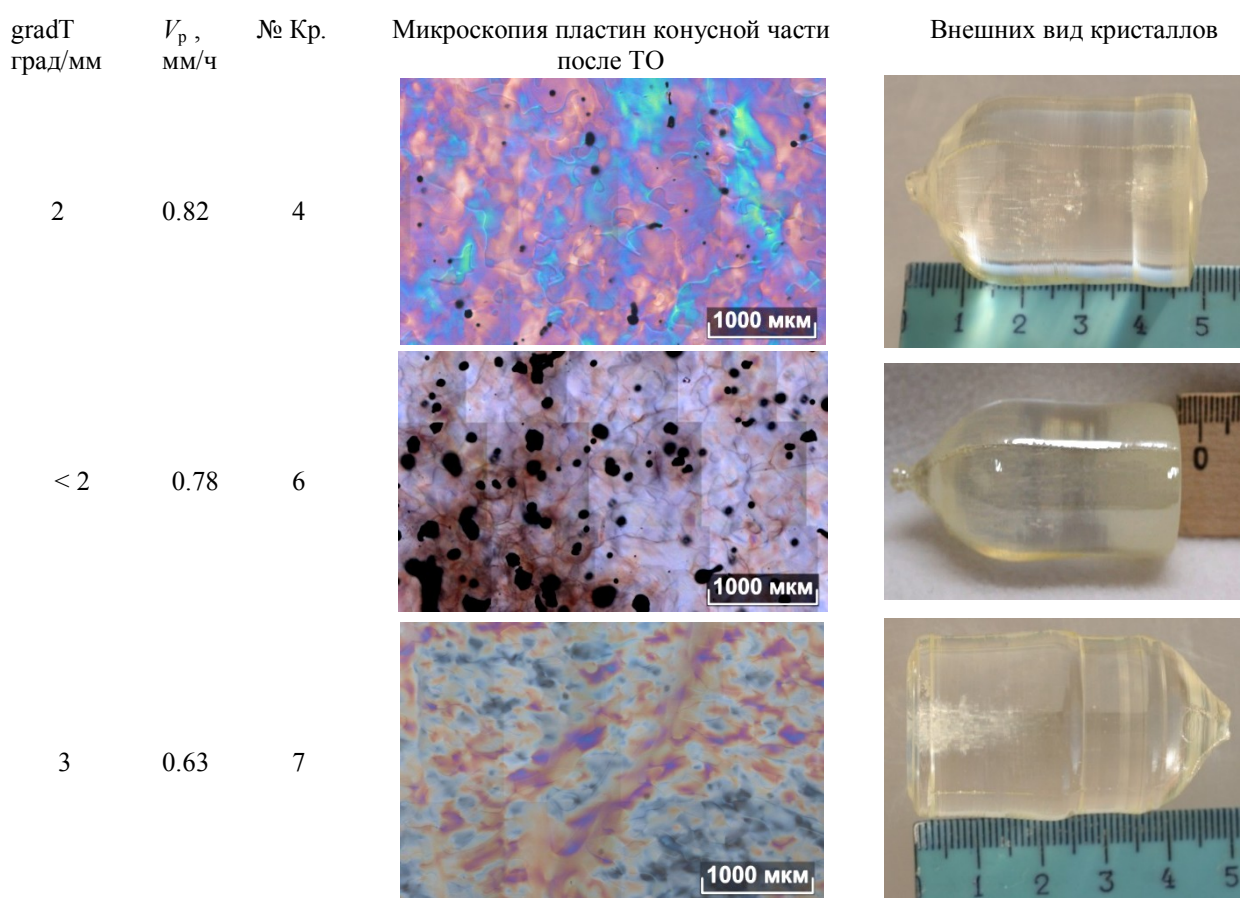


Рис.2. Микроструктура и внешний вид кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  выращенных в различных ростовых и концентрационных условиях

На основании проведенных исследований и анализа экспериментальных данных (табл., рис.2) было установлено, что условия и технологические режимы выращивания ( $dT/dZ = 1$  град/мм,  $V_p = 1.75$  мм/ч), используемые ранее для получения  $\text{LiNbO}_3:\text{Me}$  (Me=Zn, Mg) [6, 10] неприемлемы в случае выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава с [B]=0.18 вес. %. Кристаллы имели зеленовато-желтоватый оттенок, были мутные, ячеистый рост наблюдался практически во всем объеме кристалла, боковая поверхность в буграх и кратерах, трещины в объеме кристалла. Наблюдается ярко выраженная зависимость количества дефектов и концентрации примеси от величины температурного градиента и скорости роста. При увеличении температурного градиента до 2 град/мм (кр. № 4, № 5) и снижении скорости роста удается получить прозрачные монокристаллы с гладкой боковой поверхностью (рис.2). При этом снижение скорости роста кристалла с 0.82 до 0.78 мм/ч при прочих равных условиях приводит к уменьшению начальной концентрации примеси в кристалле более чем в 4 раза (кр. № 5) и явному снижению объема дефектной области. Однако при

незначительном уменьшении градиента (чуть ниже 2 град/мм) (кр. № 6) при прочих равных условиях вновь наблюдается резкое ухудшение качества, связанное, вероятно, с резким увеличением содержания бора в кристалле (более чем в 10 раз). Монокристаллы теряют свою прозрачность, а диаметр и плотность дефектов увеличивается в 1.5 раз. Наилучшие результаты были зафиксированы при выращивании кристаллов 7 и 8 при осевом градиенте над расплавом 3 град/мм и изотермической областью в зоне послеростового отжига, скорости роста 0.63 и 0.61 мм/ч, соответственно. Следует отметить, что для монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  характерны дефекты типа «пробой», представляющие собой полые каналы в объеме кристалла (рис.3).

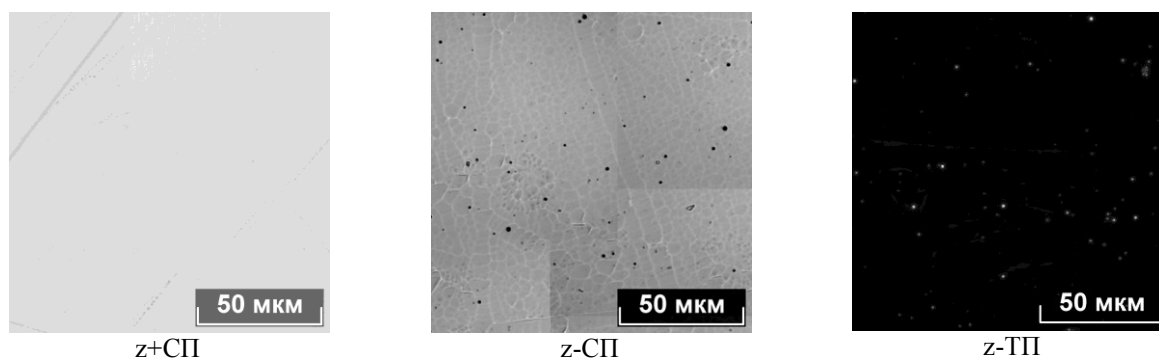


Рис.3. Микроструктура пластины  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  № 8 после VTЭДО

Анализ структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (рис.2, табл.) показывает зависимость размеров и плотности дефектов от концентрации примеси в кристаллах: чем меньше концентрация бора, тем меньше дефектов типа «пробой». Длительный отжиг монокристаллов при высоких температурах не избавляет от пробоев, но приводит к их более равномерному распределению в объеме кристалла. Так, в кристалле № 7 при  $C_{\text{кон}}=1 \cdot 10^{-5}$  вес. % В (рис.2, табл.) зафиксирована минимальная структурная неоднородность в верхней части кристалла, но имеется большое число «пробоев» в нижней ( $C_{\text{тор}}=41 \cdot 10^{-5}$  вес. % В). Кристалл № 8 имеет минимальную структурную неоднородность вдоль були и минимальную разницу концентраций бора между конусной ( $C_{\text{кон}}=6 \cdot 10^{-5}$  вес. % В) и торцевой частями ( $C_{\text{тор}}=28 \cdot 10^{-5}$  вес. % В). Поскольку даже при этих условиях разница в концентрации составляет порядок или разы, то одним из способов ее уменьшения является непрерывное снижение скорости вытягивания на протяжении всего процесса роста. Таким образом, уменьшить количество «пробоев» в кристалле возможно за счет снижения концентрации бора в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  ( $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  вес. %) путем снижения исходной концентрации бора в шихте ( $\sim 0.18$  вес. %), либо путем увеличения осевого градиента (более 3 град/мм) и снижения скорости роста монокристаллов (менее 0.61 мм/ч).

## Выводы

Применен новый способ введения примесного катиона в шихту  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  в виде борной кислоты. С учетом данных ДТА и фактора летучести бора разработаны технологические режимы получения гранулированной шихты заданной концентрации.

Проведены исследования зависимости концентрации примеси в кристалле от температурного градиента над расплавом и скорости выращивания кристалла. Установлено, что количество дефектов и характер их распределения по длине були, зависит от концентрации примеси в кристалле, которая в свою очередь определяется величиной температурного градиента и скоростью роста кристалла. Снизить количество дефектов структуры в виде «пробоев» возможно только за счет снижения концентрации бора в кристалле ( $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  вес. %), за счет снижения исходной концентрации бора в шихте ( $\sim 0.18$  вес. %), либо путем увеличения осевого градиента (более 3 град/мм) и снижения скорости роста монокристаллов (менее 0.61 мм/ч).

Определены оптимальные тепловые условия и технологические режимы выращивания монокристаллов методом Чохральского из расплава: осевой градиент над расплавом должен составлять 3 град/мм, должна обеспечиваться изотермическая область в зоне послеростового отжига кристалла над расплавом. При указанных тепловых условиях скорость роста монокристалла не должна превышать 0.61 мм/ч.

## Литература

1. Grabmaier В.С., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped  $\text{LiNbO}_3$  // J.Cryst. Growth. 1986. Vol. 79, N 1-3. P. 682-688.
2. Температура Кюри ниобата и тангалата лития различного химического состава / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Д.В. Макаров, И.В. Бирюкова, Ю.А. Серебряков, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин // Труды четвертой международной конференции "Кристаллы – рост, свойства, реальная структура, применение". Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 524-539.
3. Температура Кюри и дефектная структура ниобата лития различного химического состава / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Н.И. Скиба, Д.В. Макаров, И.В. Бирюкова, Ю.А. Серебряков, О.Э. Кравченко, Ю.И. Балабанов, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, N 5. С.593-598.

4. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 54-59.
5. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  на характеристики полученных на их основе кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  / М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов. // Журнал Неорганической химии. 2014. Т. 59, № 3. С. 318-322.
6. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов  $LiNbO_3:Mg$ , выращенных из шихты различного генезиса / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, О.Э. Кравченко, А.А. Яничев, Н.В. Сидоров // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 765-770.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 56, 218.
8. Акустические кристаллы: справочник / под ред. М.Н. Шаскольской. М.: Наука, 1982. С. 453.
9. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2005. 24 с.
10. Сравнение оптических характеристик монокристаллов  $LiNbO_3:Zn$ , выращенных из шихты различного генезиса / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов. Апатиты, 2013. С. 152-154.

#### *Сведения об авторах*

##### **Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

##### **Бирюкова Ирина Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Granatira@mail.ru

##### **Макарова Ольга Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, makarova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Ефремов Вадим Викторович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, efremov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Кравченко Оксана Эдуардовна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, oksana@chemy.kolasc.net.ru

##### **Palatnikov Mikhail Nikolayevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Murmansk region, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

##### **Biryukova Irina Viktorovna,**

Ph.D. (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Granatira@mail.ru

##### **Makarova Olga Victorovna,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, makarova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Efremov Vadim Victorovich,**

PhD (Engineering), I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kravchenko Oksana Eduardovna,**

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Murmansk region, Apatity, Russia, oksana@chemy.kolasc.net.ru



## ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГАММА–ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

*М.Н. Палатников, И.Н. Ефремов, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин*

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

### Аннотация

Изучено влияние различных доз гамма–облучения на оптические характеристики (спектры оптического пропускания) номинально чистых и легированных редкоземельными и щелочно-земельными элементами кристаллов ниобата лития:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}, \text{Mg}$  (0.32, 0.24 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004, 0.04, 0.26, 0.43 мас. %). Показано, что радиационная стойкость кристаллов при  $\gamma$ -облучении зависит как от типа легирующей добавки, так и от ее концентрации. Изменения оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004 и 0.04 мас. %) могут быть использованы для дозиметрии ИИ в диапазоне доз от 1 ~160 Gy.

### Ключевые слова:

*ниобат лития,  $\gamma$ -облучение, легирование, дефекты структуры, спектры оптического поглощения, спектры оптического пропускания, дозиметрия.*

## EXPLORING THE PROPERTIES OF GAMMA-RADIATED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS OF DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITIONS

*M.N. Palatnikov, I.N. Efremov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, V.T. Kalinnikov*

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

### Abstract

The effect of different quantities of gamma-radiation on the optic characteristics (the optical transmission spectra) of lithium niobate crystals, both nominally pure and doped with rare-earth and alkali-earth elements ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ , Mg (0.32, 0.24% wt),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27% wt),  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004, 0.04, 0.26, 0.43% wt), has been explored. It has been shown that the resistance of the crystals on exposure to  $\gamma$ -radiation depends both on the type and concentration of the dopant. Variation in the optical transmission of the  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  crystals (0.004 and 0.04% wt) can be utilized in radiation monitoring ionizing radiation in the range of 1 ~160 Gy.

### Keywords:

*lithium niobate,  $\gamma$ -irradiation, doping, structural defects, optical absorption spectra, the spectra of the optical transmission, dosimetry.*

### Введение

Широкое применение в науке и технике сегнетоэлектрического кристалла ниобата лития (НЛ) предполагает использование ряда оптических и акустических устройств на его основе в условиях воздействия ионизирующего излучения (ИИ). В связи с чем актуальной задачей является изучение влияния ИИ на кристаллы ниобата лития различного химического состава.

Облучение кристалла НЛ частицами и фотонами высоких энергий ведет к созданию точечных и электронных дефектов. В частности,  $\gamma$ -излучение может привести к окрашиванию кристаллов, увеличению фоторефракции и значительному изменению оптического поглощения. Легирование кристаллов может существенно изменять его оптические свойства, например, чувствительность к повреждению не только лазерным, но и ИИ.

В данной работе проводились сравнительные исследования спектральных характеристик необлученных и облученных  $\gamma$ -излучением кристаллов НЛ. Облучению подвергались как номинально чистые, так и легированные редкоземельными и щелочноземельными элементами (Gd, Mg, Y) в диапазоне концентраций 0.003-0.43 мас. % кристаллы НЛ, а именно:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}, \text{Mg}$  (0.32, 0.24 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %);  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004, 0.04, 0.26, 0.43 мас. %). Были исследованы спектры поглощения и спектры пропускания выращенных кристаллов в зависимости от состава кристалла, его температурного отжига и дозы ИИ.

### Методика эксперимента

Образцы для исследований были изготовлены из номинально чистых и легированных кристаллов НЛ в виде параллелепипедов с размерами 5×7×9 мм, ребра которых ориентированы по направлению кристаллографических осей. Мощность  $\gamma$ -излучения составляла ~0.5 Грей/с. Облучение кристаллов производилось на установке МРХ- $\gamma$ -20 (источник ИИ –  $\text{Co}^{60}$ ). Доза облучения составляла ~1 Gy (Гр) –  $5 \cdot 10^4$  kGy (кГр). Исследования спектров пропускания проведены с помощью спектрофотометра "Specord".

## Результаты и их обсуждение

На спектрах поглощения  $\gamma$ -облученных образцов номинально чистых монокристаллов НЛ наблюдается широкая полоса поглощения при  $\sim 500$  нм. Оптическая плотность в этой полосе возрастает с дозой облучения (рис.1). В длинноволновой области начиная примерно с 670 нм больше интенсивность поглощения необлученных образцов. Незначительное нагревание облученных монокристаллов приводит к уменьшению поглощения в полосе  $\sim 500$  нм и его восстановлению в длинноволновой области спектра. На рис.2 представлены спектры поглощения одного и того же образца после облучения дозой  $10^6$  Gy (кривая 1), после отжига при  $110^\circ\text{C}$  в течение 40 мин (кривая 2), после отжига при  $180^\circ\text{C}$  (кривая 3) и до облучения (кривая 4). Причем спектральная область изменения характера поглощения на рис.2 соответствует такой области на рис.1, полученной для другого образца номинально чистого монокристалла НЛ. Обесцвечивание облученных монокристаллов ниобата лития происходит также при освещении интенсивным светом с длиной волны менее 480 нм.

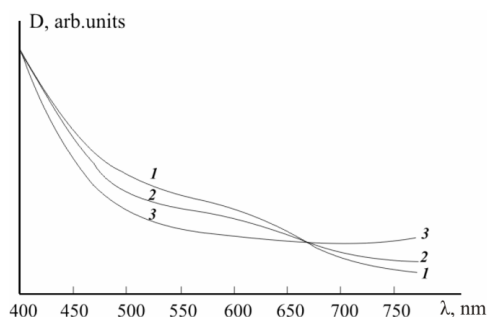


Рис.1. Спектры поглощения образцов НЛ:  
1 – облученного дозой  $1.24 \cdot 10^6$  Gy;  
2 – облученного дозой  $10^5$  Gy; 3 – необлученного

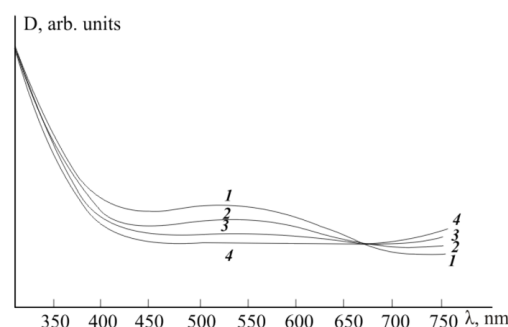


Рис.2. Спектры поглощения образцов НЛ после облучения и термического отжига:  
1 – облученного дозой  $10^6$  Gy; 2 – после отжига облученного образца при  $100^\circ\text{C}$  в течение 40 мин; 3 – после отжига облученного образца при  $180^\circ\text{C}$  в течение 40 мин; 4 – до облучения

Исследование спектров оптического пропускания необлученных и  $\gamma$ -облученных кристаллов НЛ различного состава (номинально чистых и легированных РЗЭ и ЩЗМЭ) показало, что радиационная стойкость кристаллов при  $\gamma$ -облучении зависит как от типа легирующей добавки, так и от ее концентрации (рис.3 и 4).

Легирование может значительно изменять свойства выращенных кристаллов. Соответственно, может меняться и их восприимчивость к воздействию ИИ (рис.3).

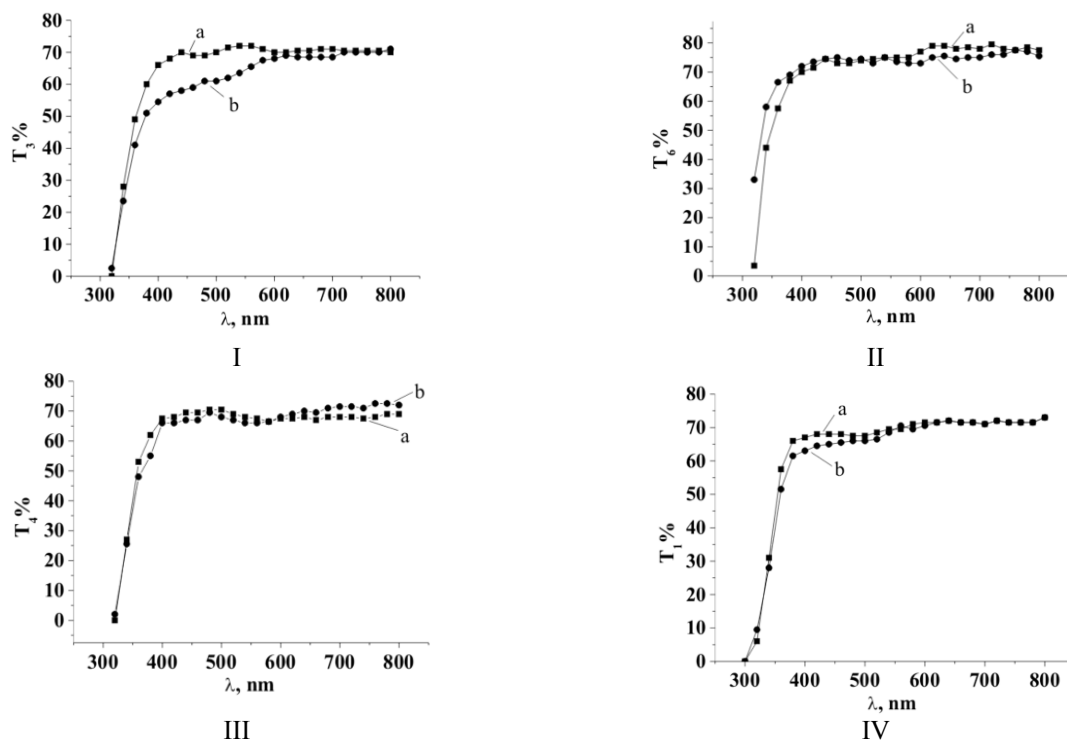


Рис.3. Спектры оптического пропускания:

I – номинально чистого кристалла  $\text{LiNbO}_3$ ; II –  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 wt. %); III –  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.26 wt. %); IV –  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.43 wt. %) не облученных (a) и облученных (b) дозой облучения  $\sim 50$  kGy

Из рисунка 3 видно, что по сравнению с номинально чистым образцом кристалла  $\text{LiNbO}_3$  образцы  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.26 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.43 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %) показывают наибольшую стойкость к оптическому повреждению. Оптическое пропускание под воздействием  $\gamma$ -облучения в данных кристаллах практически не меняется.

Для кристалла с двойным легированием  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ , Mg (0.32, 0.24 мас. %) (рис.4 (I)) наблюдается несколько большее значение изменения оптического пропускания (~25%) под воздействием ИИ, чем у номинально чистых и легированных Mg (0.27 мас. %) и Gd (0.26 и 0.43 мас. %) кристаллов НЛ.

Наибольшее изменение оптического пропускания при  $\gamma$ -облучении наблюдается для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ . Причем оно максимально для кристаллов со сравнительно малыми концентрациями Gd (0.004 и 0.04 мас. %). Для образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004 wt. %)  $\Delta T\%$  в широком диапазоне длин волн (380-720 нм.) варьируется от 13 до 35%, максимальные значения  $\Delta T\%$  приходятся на диапазон 380-520 нм. Образец  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.04 wt. %) характеризуется изменением  $\Delta T\%$  (35-37%) в интервале длин волн от 400 до 520 нм.

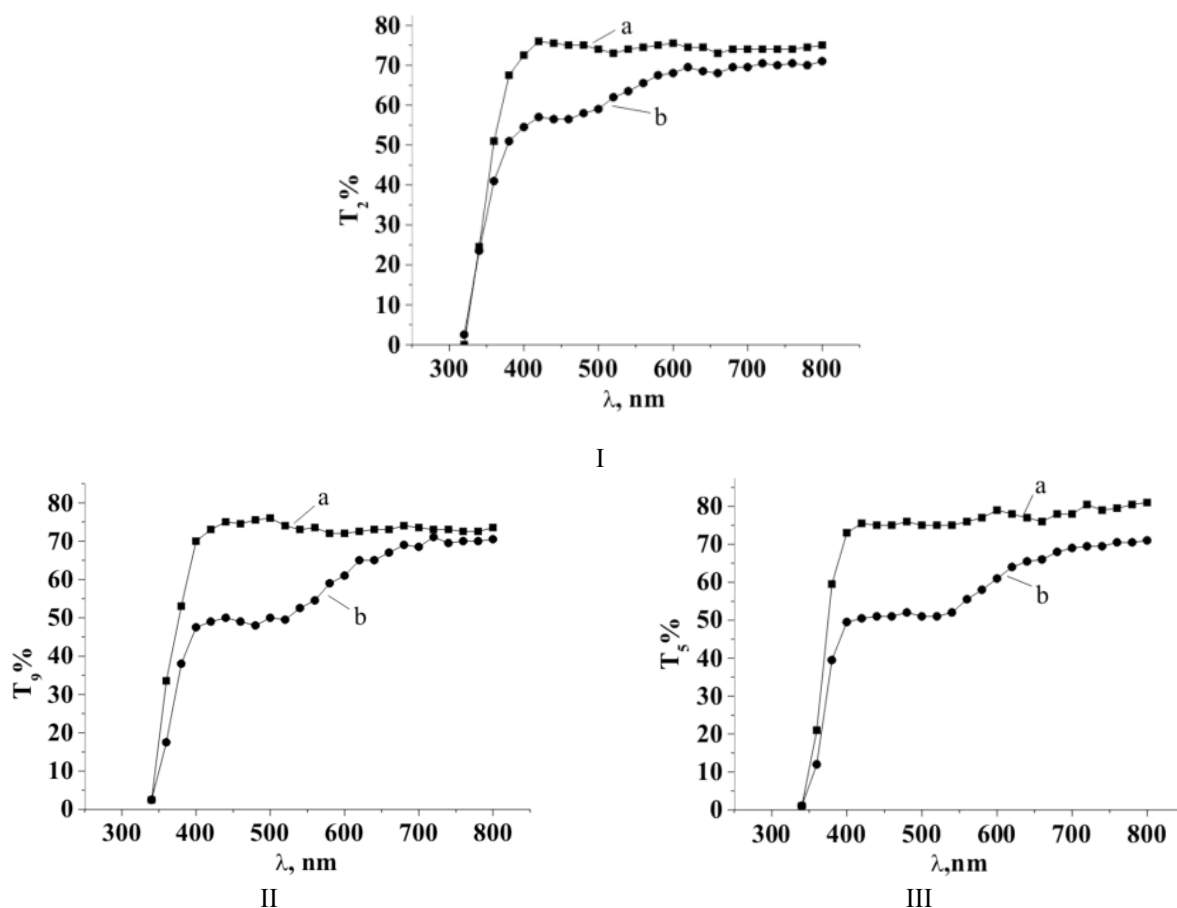


Рис.4. Спектры оптического пропускания:

I –  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$  (0.46 wt. %), Mg (0.32, 0.24 wt. %); II; III – не облученных (a) и облученных (b) дозой облучения ~50 kGy

Следует отметить, что для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  со сравнительно малыми концентрациями Gd (0.004 и 0.04 мас. %), для которых характерно максимальное изменение оптического пропускания под действием ИИ, наблюдается также существенный сдвиг фундаментального края поглощения в область длинных волн по сравнению как с номинально чистым, так и с легированными кристаллами. Это свидетельствует об образовании значительного количества заряженных дефектов в структуре кристалла. Последнее, по-видимому, и определяет весьма высокую чувствительность оптических характеристик этих кристаллов к  $\gamma$ -облучению.

Исследованные дозы зависимости говорят о существенном изменении оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  с малыми концентрациями Gd (0.004 и 0.04 мас. %) уже в области сравнительно малых доз  $\gamma$ -излучения (1-160 Gy), когда зависимость оптического пропускания от дозы весьма близка к линейной (рис.5). При больших дозах происходит насыщение радиационной окраски, что может быть обусловлено радиационным отжигом дефектов. Так, изменение оптического пропускания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ([Gd] = 0.04 мас. %) при облучении дозами  $\gamma$ -излучения ~160 Gy и  $5 \cdot 10^4$  kGy практически одинаково.

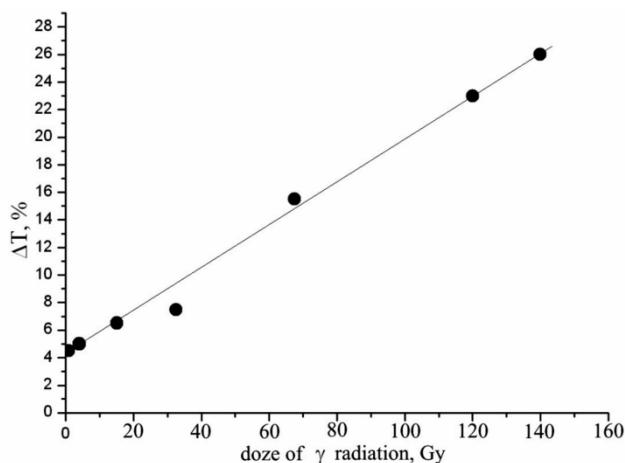


Рис. 5. Зависимость изменения оптического пропускания кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.04 wt. %) от дозы  $\gamma$ -излучения ( $\lambda = 440 \text{ nm}$ )

Эффект, наблюдаемый при  $\gamma$ -облучении монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] = 0.004$  и  $0.04$  мас. %) может быть использован для дозиметрии  $\gamma$ -излучения. Задача дозиметрии ИИ – дать количественную оценку эффекта воздействия ИИ на облучаемый объект. Величина этого эффекта однозначно определяется поглощенной энергией излучения и служит мерой этой энергии. Задача подбора "рабочего тела" дозиметра заключается в создании материала, контролируемое свойство которого максимально изменяется в заданном диапазоне доз ИИ, что обеспечивает максимальную чувствительность. При этом должны быть обеспечены удобство, простота регистрации, а также хорошая воспроизводимость и устойчивость хранения информации. Этим требованиям вполне удовлетворяют кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] = 0.004$  и  $0.04$  мас. %). Изменение поглощения в области сравнительно малых доз  $\gamma$ -излучения является достаточно значительным (более 35% для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] = 0.004$  мас. %)). Наведенное изменение оптического пропускания в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ , облученном и изолированном от воздействия света, при комнатной температуре сохраняется достаточно долго (годы). Кристаллы в качестве дозиметров можно использовать многократно. Если после облучения ИИ кристалл отжечь при  $180^\circ\text{C}$  в течение 40 мин, то индуцированное изменение оптического поглощения исчезает. При этом светопропускание облученного кристалла достигает значения светопропускания никогда ранее не облучавшегося кристалла НЛ и он вновь может использоваться в качестве дозиметра.

## Выводы

Выращены кристаллы НЛ, номинально чистые и легированные редкоземельными и щелочноземельными элементами:  $\text{LiNbO}_3$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ , Mg (0.32, 0.24 мас. %);  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %);  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.004, 0.04, 0.26, 0.43 мас. %).

Исследование спектров оптического пропускания необлученных и  $\gamma$ -облученных различными дозами  $\gamma$ -излучения кристаллов позволило установить особенности оптического пропускания НЛ в зависимости от концентрации, типа легирующей добавки и дозы ИИ. Показано, что изменение оптического пропускания легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при  $\gamma$ -облучении существенно зависит как от типа легирующей добавки, так и от ее концентрации. Причем, радиационная стойкость легированных кристаллов может быть и существенно выше и существенно ниже, чем у номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Наибольшее (из исследованных образцов) изменение оптического пропускания при  $\gamma$ -облучении наблюдается для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] = 0.04 \div 0.004$  мас. %).

Полученные данные говорят о возможности использовать изменения оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  ( $[\text{Gd}] = 0.04 \div 0.004$  мас. %) для дозиметрии  $\gamma$ -излучения в области доз  $\sim 1 \div 160$  Gy.

Наибольшую радиационную стойкость (из исследованных образцов) показали кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.26 мас. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.43 мас. %) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.27 мас. %), в которых под воздействием  $\gamma$ -облучения (доза  $\sim 5 \cdot 10^4$  kGy) оптическое пропускание практически не изменяется ( $\leq 2\%$ ).

## Литература

1. Сорока В.Б., Хромова Н.Н., Клюев В.П. О кинетике изменения окраски кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при облучении и отжиге // ЖПС. 1974. Т. 20, № 3. С. 541-543.
2. Влияние  $\gamma$ -облучения на фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства кристаллов ниобата лития / Э.С. Вартамян, Р.К. Овсянян, А.Р. Погосян, А.Л. Тимофеев // ФТТ. 1984. Т. 26, № 8. С. 2418-2423.
3. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M.N. Palatnikov, I.V. Biryukova, N.V. Sidorov, A.V. Denisov, V.T. Kalinnikov, P.G.R. Smith, V.Ya. Shur // J. Crystal Growth. Vol. 291. 2006. P. 390-397.

## *Сведения об авторах*

### **Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### **Ефремов Илья Николаевич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, efremov\_in@chemy.kolasc.net.ru

### **Сидоров Николай Васильевич,**

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Макарова Ольга Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, makarova@chemy.kolasc.net.ru

### **Palatnikov Mikhail Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### **Efremov Ilya Nikolaevich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov\_in@chemy.kolasc.net.ru

### **Sidorov Nikolay Vasilyevich,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Makarova Olga Viktorovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, makarova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 535:361:456.34.882

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ГОМОГЕННО ЛЕГИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЕМ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ**

***М.Н. Палатников, С.М. Маслбоева, И.В. Бирюкова, Л.Г. Арутюнян, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин***

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

### **Аннотация**

Эффективный способ гомогенного легирования, использованный ранее для металлических нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn), в настоящей работе применен для получения оптически и композиционно однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ , выращенных из гомогенно легированной шихты ниобата лития, синтезированной на основе твердого прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  и карбоната лития. Сырьем для получения высокочистого  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  являлись отходы ниобата лития, которые перерабатывали по фторидно-серноокислотной технологии.

### **Ключевые слова:**

*кристаллы ниобата лития, гомогенное легирование, макроструктура, получение и оптические свойства.*

## **TECHNOLOGICAL APPROACHES TO OBTAINING OF HOMOGENEOUSLY GADOLINIUM DOPED CRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE**

***M.N. Palatnikov, S.M. Maslboeva, I.V. Biryukova, L.G. Arutyunyan, O.E. Kravchenko, V.T. Kalinnikov***

### **Abstract**

Effective method of homogeneous doping that is usually used for doping by metal non-photorefractive impurities (Mg, Zn) has been applied in this research for obtaining of optically and compositionally homogeneous  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  crystals. The crystals were grown from homogeneously doped lithium niobate charge that was synthesized from solid  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  precursor and lithium carbonate. The source for obtaining of highly pure  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  was waste of lithium niobate that was processed by fluoride-sulfuric acid technology.

### **Keywords:**

*lithium niobate crystals, homogeneous doping, macrostructure, manufacture and optical properties.*

Существует ряд публикаций, посвященных исследованию свойств кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ , полученных методами прямого легирования [1-3]. Одним из новых эффективных способов легирования является метод гомогенного легирования, который был ранее использован для металлических нефоторефрактивных примесей (Mg, Zn) [4-5]. В настоящей работе выполнены исследования по получению оптически однородных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ , выращенных из гомогенно легированной шихты ниобата лития (НЛ), синтезированной на основе твердого прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  и карбоната лития.

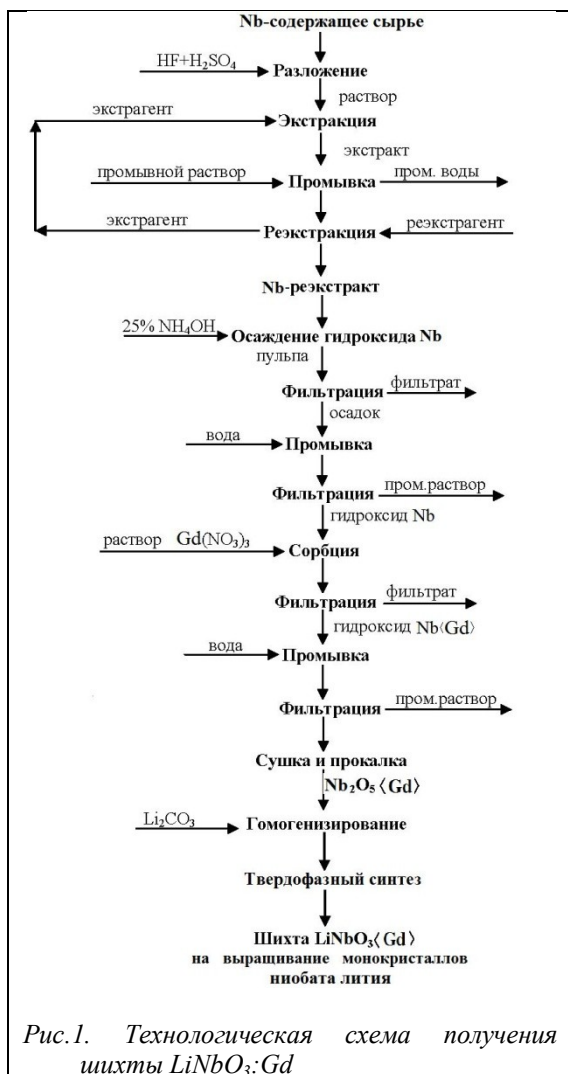


Рис.1. Технологическая схема получения шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$

деионированной водой при  $T:V_{\text{ж}}=1:2$ , сушили и прокаливали при  $1000^\circ\text{C}$ . Количественное содержание в реэкстрактах ниобия определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в легированных Gd пентаоксидах ниобия и шихте НЛ определяли методом пирогидролиза. Концентрацию примесных элементов (Mg, Ti, Mn, Pb, Sn, Ni, Cr, Co, Al, Mo, V, Cu, Zr, Ca, Si и др.) в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  измеряли спектральным методом на приборе ДФС-1. Определение Gd в исходных растворах, фильтратах, промывных растворах, прекурсорах  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  и шихте  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  осуществляли, используя различные методы анализа: атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой на приборе Shimadzu ICPE-9000, рентгенофлуоресцентный на приборе Спектроскан Макс GV, масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой с использованием квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что легирующая примесь Gd в пределах допустимых погрешностей различных методов анализа практически полностью переходит в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . После стадии сорбции в фильтратах и промывных растворах определяются следовые количества Gd.

Получена партия прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  с концентрацией  $[\text{Gd}]=0.51$  мас. %, который использован в синтезе шихты НЛ.

Фазовый состав прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5:0.51$  мас. % Gd исследован методом РФА. В рентгенограммах образцов чистого и содержащего Gd  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  не обнаружено явных отличий. Идентификация осуществлялась по карточке № 4-7-451 из картотеки ASTM.

Ранее кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  были выращены из смеси гранулированной шихты НЛ и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (метод прямого легирования) с концентрацией гадолиния в расплаве 0.48 мас. % [1]. По аналогии с [1] была поставлена задача получения гомогенно легированной шихты с такой же концентрацией гадолиния. С учетом добавления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  для синтеза шихты легированный гадолинием пентаоксид ниобия должен содержать 0.53 мас. % [Gd].

Сырьем для получения высококачественного  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Gd}$  являлись отходы НЛ, которые перерабатывали по фторидно-серноокислотной технологии [6]. Исходный раствор после вскрытия отходов имел состав, г/л:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 140$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \sim 46$ ,  $\text{F}^- \sim 145$ ,  $\text{Fe} \sim 0.05$ ,  $\text{SO}_4^{2-} \sim 400$ . В качестве экстрагента использовали смесь: 35% ДМАКК фракции  $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ , 30% октанола-1, 35% разбавителя Эскайд. На экстракционной установке непрерывного действия типа смеситель – отстойник получен высококачественный ниобиевый реэкстракт, содержащий, г/л:  $\text{Nb} \sim 70\div 85$ ,  $\text{F}^- \sim 100\div 120$ . Установлено, что при добавлении растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  во фторидный ниобийсодержащий реэкстракт выпадают осадки фторидов редкоземельных элементов. В связи с этим введение легирующей примеси Gd проводили на стадии получения высококачественного гидроксида ниобия по схеме, представленной на рис.1.

В высококачественный ниобийсодержащий реэкстракт, полученный при экстракционной переработке фторидно-серноокислотных растворов, добавляли 25%-й раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до значения  $\text{pH}=8-9$  для полного осаждения гидроксида ниобия. Осадок отфильтровывали, трехкратно промывали деионированной водой от ионов аммония и фтора, затем его сушили при  $120^\circ\text{C}$ . Во влажный (~65%) очищенный гидроксид добавляли раствор  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  заданной концентрации при отношении твердой и жидкой фаз  $T:V_{\text{ж}}=1:1\div 1.5$ . Процесс проводили при постоянном перемешивании в течение 3 ч. Образовавшуюся пульпу фильтровали; осадок промывали репульпацией

Перед синтезом шихты НЛ проводили подготовительные операции с исходными компонентами. Полученный прекурсор  $Nb_2O_5 \cdot 0.51$  мас. % Gd прокаливали при  $1300^\circ C$ , а карбонат лития («ос.ч») просушивали при температуре  $250^\circ C$  в течение 2.5 ч. После этого реагенты смешивали в количествах, обеспечивающих получение шихты НЛ конгруэнтного состава с концентрацией  $[Li_2O] = 48.6$  мол. %. Полученную смесь перемешивали и гомогенизировали в смесителе в течение 24 ч, затем помещали в платиновый тигель и подпрессовывали при помощи пуансона из органического стекла под давлением  $\sim 7$  н/см<sup>2</sup>. Далее проводили термическую обработку смеси в камерной печи в соответствии с режимом, представленном на рис.2.

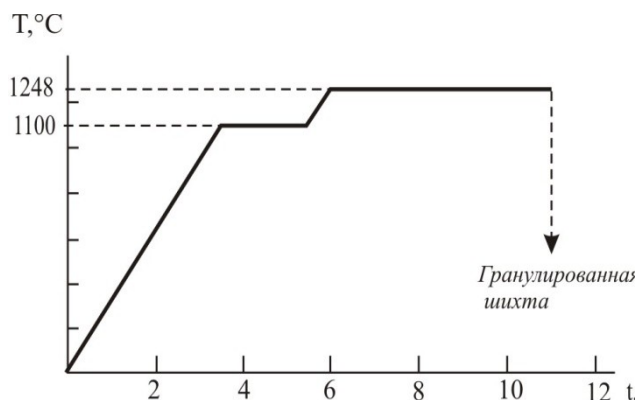


Рис.2. Режим получения гранулированной шихты из смеси  $Li_2CO_3 - Nb_2O_5 \cdot Gd$  в одном цикле синтез – грануляция

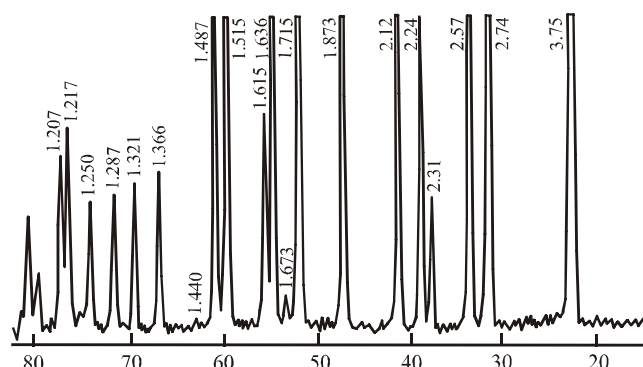


Рис.3. Дифрактограмма шихты НЛ  $LiNbO_3 \cdot 0.46$  мас. % Gd, синтезированной из твердого прекурсора  $Nb_2O_5 \cdot 0.51$  мас. % Gd

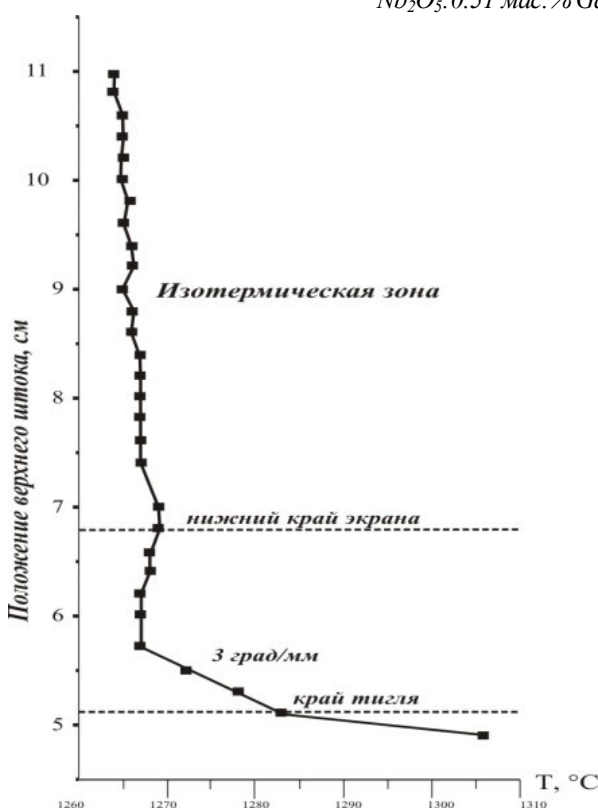


Рис.4. Температурный градиент теплового узла для выращивания монокристаллов  $LiNbO_3 \cdot Gd$

Индивидуальное содержание микропримесей в шихте составляло, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al менее  $2 \cdot 10^{-4}$ , Ca, Si менее  $1 \cdot 10^{-3}$ , Ta менее  $1 \cdot 10^{-2}$ , F менее  $1 \cdot 10^{-3}$ . По данным РФА шихта  $LiNbO_3 \cdot 0.46$  мас. % Gd была монофазной и идентифицировалась по карточке № 88-289 из картотеки ASTM (рис.3).

Монокристалл  $LiNbO_3 \cdot Gd$  был выращен из платинового тигля  $\varnothing 80$  мм методом Чохральского в воздушной атмосфере на ростовой установке индукционного типа Кристалл 2, оснащенной системой автоматического контроля диаметра. Скорость перемещения составляла 0.8 мм/час и скорость вращения – 14 об/мин. Температурный градиент над расплавом составлял 3 град/мм.

Разработка конструкции теплового узла (ТУ) и оптимизация технологических режимов с целью выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  из гомогенно легированной шихты повышенной однородности проводилась с учетом ранее проведенных исследований [1, 3].

Высоко инерционный ТУ обеспечивал осевой градиент температуры на границе раздела фаз –  $3^\circ\text{C}/\text{мм}$  – и протяженную изотермическую область с температурой  $1205^\circ\text{C}$  в зоне послеростового отжига кристалла (рис.4).

Выращенный в направлении (001) кристалл имел 34 мм в диаметре и общую длину 40 мм. Внешний вид були представлен на рис.5а, б.

С целью снятия термоупругих напряжений монокристаллы подвергались термической обработке (ТО) при  $T=1240^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в высокотемпературной печи «Лантан».

Для определения концентрации [Gd] в легированных монокристаллах срезали пластины верхней и нижней цилиндрической части були. Оставшуюся часть були монодоменизировали посредством высокотемпературного электродиффузионного отжига (ВТЭДО) путем приложения постоянного тока при охлаждении образцов в температурном интервале  $1241-871^\circ\text{C}$ . Контроль степени монодоменичности производили методом измерения частотной зависимости электрического импеданса.

Исследование оптической чистоты гомогенно легированного монокристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  по средней плотности микродефектов, визуализированных в лазерном луче (дефекты выглядят в луче лазера как отдельные светящиеся точки или их скопления) показало высокое оптическое качество материала: микродефекты в цилиндрической части монокристалла отсутствовали (качество кристаллов по этому критерию соответствует оптическому, если средняя плотность дефектов менее 10 в кубическом сантиметре).

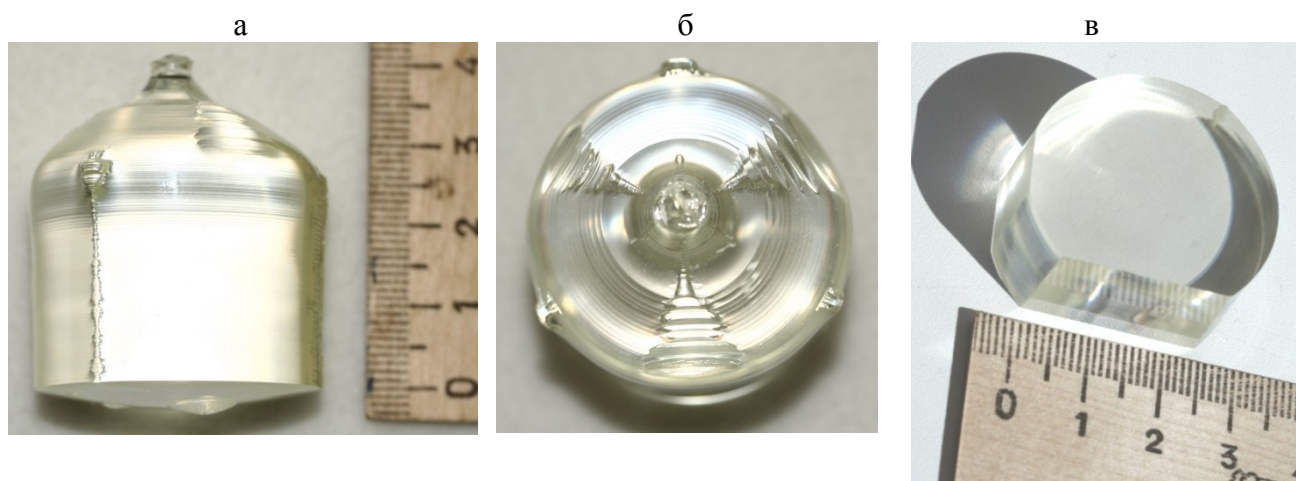


Рис.5. Внешний вид були после роста:

а – вдоль оси роста; б – перпендикулярно оси роста; в – после ВТЭДО

Для оценки эффективности предложенного метода в табл.1 приведены технологические режимы выращивания монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  из шихты различного генезиса (шихта гомогенного легирования – метод 1, шихта прямого легирования – метод 2). Технологические параметры роста кристаллов по методу 2 были взяты из работы [1].

**Таблица.1.** Параметры ростового процесса кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  различного генезиса

Параметр	Метод легирования	
	1	2
Градиент температур над расплавом, град/мм	3	2
Изотермическая зона	+	+
Диаметр кристалла, мм	34	40
Диаметр тигля, мм	80	100
Скорость роста, мм/ч	1.08	1.45
Скорость вращения, об/мин	16	16
Перегрев расплава, $T^\circ\text{C}$	180	180

При росте кристалла были созданы тепловые условия, в целом аналогичные условиям, приведенным в работе [1]. Важнейшим условием получения качественного кристалла является наличие изотермической зоны (рис.4). Более высокий температурный градиент над расплавом в случае 1 скомпенсирован снижением скорости роста. Как видно из табл.1, технологические параметры роста и габариты выращенных кристаллов близки.



Кристалл, выращенный из гомогенно легированной шихты, обнаруживает высокую химическую однородность. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа разница концентраций конусной и торцевой частей монокристалла составляет 0.005 мас. % (табл.2).

**Таблица.2.** Концентрация примеси Gd в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$

[Gd] в шихте, мас. %	0.46
[Gd] <sub>конус</sub> в кристалле, мас. %	0.276
[Gd] <sub>торец</sub> в кристалле, мас. %	0.281
Распределение примеси по кристаллу $\Delta[\text{Gd}]$ , мас. %	0.005

Визуальные исследования макроструктуры также подтверждают высокое качество кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ , выращенных по методу 1, так как уже после ТО на поверхности (100) отсутствуют полосы ростовой доменной структуры (рис.6), а после ВТЭДО Z-поверхность свободна от ростовых колец и других ростовых дефектов (рис.5в).

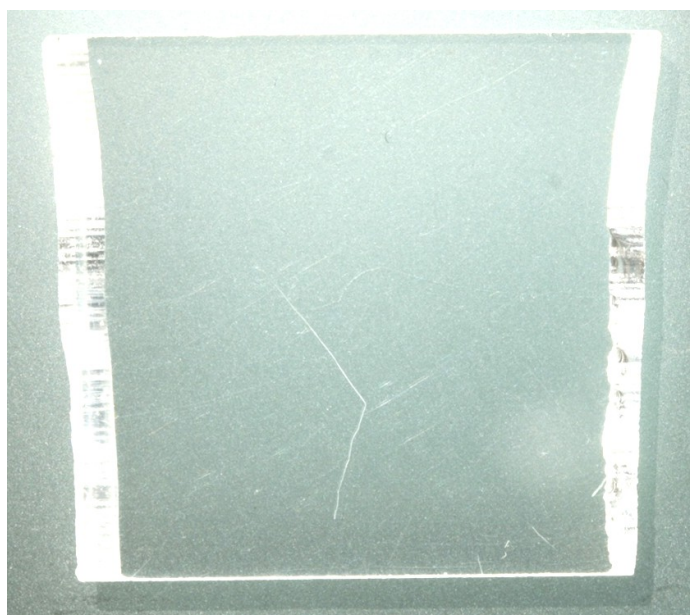


Рис.6. Макроструктура пластины  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  после ТО, X-срез

Технологический подход, связанный с введением легирующей примеси гадолиния в пентаоксид ниобия и дальнейшим его использованием в синтезе шихты НЛ, подтвердил возможность получения оптически совершенных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  с однородным распределением примеси вдоль направления роста.

#### Литература

1. Исследование особенностей ростовой доменной структуры монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  в зависимости от условий выращивания / М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, Бирюкова И.В., Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Вест. МГТУ 2010. № 3. С. 40-46.
2. Доменная структура и электрофизические характеристики монокристаллов ниобата лития, легированного Gd или Tm / М.Н. Палатников, Б.А. Логинов, Н.В. Сидоров, О.Б. Щербина, И.В. Бирюкова, В.В. Ефремов, P.G.R. Smith, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 1. С. 74-79.
3. Бирюкова И.В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и тингалата лития: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2005. 24 с.
4. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , выращенных из шихты различного генезиса / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, С.М. Маслобоева, О.В. Макарова, О.Э. Кравченко, А.А. Яничев, Н.В. Сидоров // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 765.
5. Сравнение оптических характеристик монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , выращенных из шихты различного генезиса / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, И.Н. Ефремов, С.М. Маслобоева // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов. V Всероссийская научная конференция с международным участием. Апатиты, 2013. С. 152-154.
6. Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г. Получение высокочистого оксида ниобия (V) при разложении ортониобата лития во фторидно-серноокислотной среде // Вест. МГТУ. 2010. Т. 13, № 4/2. С. 907-912.

## Сведения об авторах

### **Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemistry.kolasc.net.ru

### **Маслобоева Софья Михайловна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, maslo\_sm@chemistry.kolasc.net.ru

### **Бирюкова Ирина Викторовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Granatira@mail.ru

### **Арутюнян Лариса Геннадьевна,**

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

### **Кравченко Оксана Эдуардовна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, oksana@chemistry.kolasc.net.ru

### **Palatnikov Mikhail Nikolayevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemistry.kolasc.net.ru

### **Masloboeva Sofia Mikhailovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, maslo\_sm@chemistry.kolasc.net.ru

### **Biryukova Irina Viktorovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Granatira@mail.ru

### **Arutyunyan Larisa Gennad'evna,**

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

### **Kravchenko Oksana Eduardovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, oksana@chemistry.kolasc.net.ru

УДК 546.34.882.4 535

## **МИКРОСТРУКТУРА И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ И $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

**М.Н. Палатников<sup>1</sup>, О.Б. Щербина<sup>1</sup>, В.В. Ефремов<sup>1</sup>, Н.В. Сидоров<sup>1</sup>, А.Н. Салак<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup> Центр исследований в керамике и композиционных материалах (CICECO), Университет Авейру, 3810-193 Авейру, Португалия

### **Аннотация**

Исследованы особенности микроструктуры и упругие свойства сегнетоэлектрических керамических твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  со структурой перовскита, полученных при высоком давлении (6 ГПа), в зависимости от состава и температуры синтеза. Показано, что величина модуля Юнга для составов твердых растворов высокого давления  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , относящихся к особым концентрационным точкам ( $x_i = 0.125$  и  $0.25$ ; отношение  $\text{Li}/\text{Na} = 1/7$  и  $1/3$ ), с увеличением температуры спекания существенно возрастает, а для твердых растворов высокого давления  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  заметно уменьшается, что, по-видимому, связано с особенностями перекристаллизации упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов в условиях синтеза при высоких давлениях.

### **Ключевые слова:**

*твердые сегнетоэлектрические растворы высокого давления, микроструктура, модуль Юнга.*

# MICROSTRUCTURE AND ELASTIC PROPERTIES OF $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ AND $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ CERAMIC SOLID SOLUTIONS OBTAINED AT HIGH PRESSURE

M.N. Palatnikov<sup>1</sup>, O.B. Shcherbina<sup>1</sup>, V.V. Efremov<sup>1</sup>, N.V. Sidorov<sup>1</sup>, A.N. Salak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Ceramics and Glass Engineering / CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

## Abstract

Microstructure and elastic properties features have been researched for ferroelectric ceramic solid solutions  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  and  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , with perovskite structure obtained at high pressure (6 GPa) in dependence on composition and synthesis temperature. It was revealed that Yong modulus value for the high pressure solid solutions with the compositions belonging to the specific concentration points ( $x_i = 0.125$  and  $0.25$ ; ratio  $\text{Li}/\text{Na} = 1/7$  and  $1/3$ ) increases significantly with the rise in temperature and for high pressure solid  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  solutions it decreases noticeably. This is probably connected with peculiarities of re-crystallization of ordered and disordered solid solutions in conditions of synthesis at high pressure.

## Keywords:

*ferroelectric high pressure solid solutions, microstructure, Yong modulus.*

Структурный тип перовскита твердых растворов (ТР)  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  допускает возможность различных деформаций структуры, что определяет сложность и многообразие свойств, большое количество концентрационных фазовых переходов (ФП), в том числе сегнето- и антисегнетоэлектрической природы, а также наличие морфотропных областей [1, 2]. Синтез перовскитных твердых растворов при высоких давлениях (ВД) позволяет повысить степень микроднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов в ограниченных твердых растворах. При этом характер упорядочения структурных единиц твердого раствора может качественно измениться вследствие повышения степени структурного порядка в особых концентрационных точках, а количество таких точек увеличиться вследствие расширения концентрационного интервала взаимной растворимости компонентов. Это создает, особенно в керамике, внутренние напряжения, которые должны отразиться и в упругих свойствах поликристаллических образцов.

С целью изучения влияния режимов термобарической обработки и состава ТР на микроструктуру и упругие свойства методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены микроструктурные исследования керамических ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  ( $x = 0.125, 0.17, 0.25$ ) и ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0.12, y = 0.9; 0.17; y = 0$  и  $0.5$ ), а также контактным методом измерены модули Юнга образцов, в том числе для ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ).

Синтез керамики ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  проводился в два этапа. На первом этапе из порошков оксидно-карбонатной смеси исходных реактивов (оксиды ниобия и тантала, карбонаты натрия и лития) прессовались таблетки, которые проходили обжиг при  $900-950^\circ\text{C}$ . Продукт обжига растирали в порошок, который служил шихтой на втором этапе синтеза при высоком давлении.

Для синтеза ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  использовали шихту, синтезированную из водных растворов. Исходными компонентами для синтеза являлись фторидный раствор ниобия, водные растворы гидроксидов лития и натрия с заданными концентрациями, 30-35%-й пероксид водорода. Получаемый при выпаривании смеси водных растворов твердый продукт прокаливали на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  и затем растирали в порошок, который служил исходной шихтой для синтеза ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  при высоких давлениях и температурах. Синтез образцов ВД проводился при 6 ГПа и температурах  $1100, 1300, 1500^\circ\text{C}$  в течение 3-5 мин с последующим охлаждением под давлением. С помощью СЭМ Hitachi S-4100 и анализатора изображений Tixomet<sup>R</sup>, оснащенного программным модулем «Размер зерна», исследовалась микроструктура керамических образцов ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  различного состава, полученных при высоком давлении (6 ГПа) и различной температуре синтеза. Упругие свойства ТР ВД изучались с использованием зондового микроскопа-нанотвердомера «НАНОСКАН».

Типичная микроструктура ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , представленная на рис. 1а, б, состоит из отчетливо ограненных зерен изоморфной формы, трех-, четырех- и шестигранных. Внешний габитус отдельных зерен определяется наличием метастабильных морфотропных ромбических фаз разной симметрии ( $P$  ( $Pbcm$ ) и  $R$  ( $Pcmm$ )) и возможностью их необратимого перехода в стабильную ромбоэдрическую модификацию  $Rh$  с симметрией ( $R3c$ ) [2].

Для образцов, полученных при  $T=1100^\circ\text{C}$ , характерна более мелкозернистая структура со средним размером частиц  $12.5 \text{ мкм}^2$ , причем видно, что большая часть кристаллитов примыкает друг к другу по граням без пустот (рис. 1а) и в целом материал имеет более плотную микроструктуру. Увеличение температуры спекания образцов состава  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  до  $T=1500^\circ\text{C}$  приводит к существенному росту отдельных зерен-кристаллитов, нарушению адгезионной прочности между ними и появлению множества микротрещин по граням зерен (рис. 1б). Средний размер зерна увеличивается до  $23.1 \text{ мкм}^2$  (табл. 1).

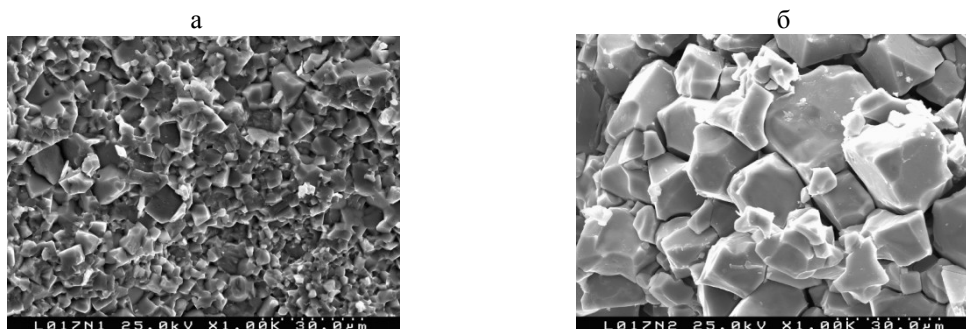


Рис.1. Микроструктура образцов состава  $Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$  (6 ГПа, 3 мин):  
а – температура спекания  $1100^\circ C$ ; б – температура спекания  $1500^\circ C$

Таблица 1. Количественный анализ микроструктуры ТР ВД  $Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$

Образец	Кол-во зерен $n$ на $1 \text{ мм}^2$	Размер зерен $S$ , $\text{мкм}^2$		Кол-во, %	Средний размер $S$ , $\text{мкм}^2$	Стандартное отклонение	Доверительный интервал (95%)	Абсолютная погрешность
		от	до					
$Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$ , синтезирован при $T=1100^\circ C$	64283	1.43	10.6	59.5	12.5	10.7	2.31	8.56
		10.6	19.9	18.7				
		19.9	47.5	21.8				
$Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$ , синтезирован при $T=1500^\circ C$	43297	1.04	9.2	36.5	23.1	26.1	2.89	16.7
		9.2	19.3	22.7				
		19.3	46.6	30.4				
		46.6	101	8.6				

Типичная микроструктура образцов состава  $Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$  представлена на рис.2а, б.

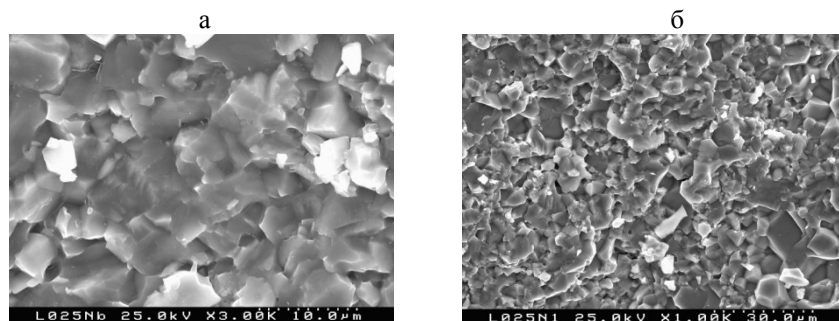


Рис.2. Микроструктура образцов состава  $Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$  (6 ГПа, 3 мин):  
а – температура спекания  $1100^\circ C$ ; б – температура спекания  $1500^\circ C$

Видно, что микроструктура образцов состоит из зерен изоморфной формы с развитой поверхностью и элементами огранки. Для  $Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ , полученного при  $T=1100^\circ C$ , характерно, что края большей части зерен сглажены и четко не выделены. Имеется существенное количество пор. Средний размер зерен  $8.38 \text{ мкм}^2$  (табл.2).

Таблица 2. Количественный анализ микроструктуры ТР ВД  $Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$

Образец	Кол-во зерен $n$ на $1 \text{ мм}^2$	Размер зерен $S$ , $\text{мкм}^2$		Кол-во, %	Средн. размер $S$ , $\text{мкм}^2$	Стандартное отклонение	Доверительный интервал (95%)	Абсолютная погрешность
		от	до					
$Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ синтезирован при $T=1100^\circ C$	119380	1.08	11	74.2	8.38	6.44	1.28	4.74
		11	20.8	22.9				
		20.8	40.6	2.9				
$Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ синтезирован при $T=1500^\circ C$	46720	1.2	11.1	54.4	19.4	39.7	3.62	17.7
		11.1	20.9	31.0				
		20.9	40.7	12.4				
		40.7	102	1.7				

Для образцов, полученных при  $T=1500^{\circ}\text{C}$ , характерна более правильная огранка и увеличение среднего размера частиц до  $19.4\text{ мкм}^2$ , а также появление за счет перекристаллизации крупных зерен  $\sim 40\text{ мкм}^2$  (табл.2). При этом зерна между собой имеют четкие границы-границы, примыкающие друг к другу практически без пустот, что говорит о достаточно высокой адгезионной прочности сцепления между отдельными элементами микроструктуры. Наблюдается частичная коалесценция пор по сравнению с образцом, спеченным при  $1100^{\circ}\text{C}$ . В образце прослеживается морфологическая анизотропия (наиболее выраженные вершины зерен развернуты в общем преимущественном направлении) (рис.2б). В этом же направлении среднее значение вытянутости зерен (отношение длины к ширине)  $L/B=8.3$ , а в других направлениях  $L/B \sim 6$ . Появление морфологической анизотропии характеризует твердый раствор высокого давления на  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  на микроуровне и позволяет предположить наличие взаимной связи деформации соседних зерен при нагрузке, что не может не отразиться на упругих свойствах материала, в частности, на величине модуля Юнга.

Сравнивая образцы  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ , можно говорить о том, что при уменьшении содержания лития в составе ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  увеличивается их способность к рекристаллизации, т.е. происходит рост среднего размера зерен и относительного количества крупных зерен, что демонстрируют рис.1, 2 и табл.1, 2.

На рисунке 3 представлены величины модулей Юнга керамических ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , синтезированных при различных температурах.

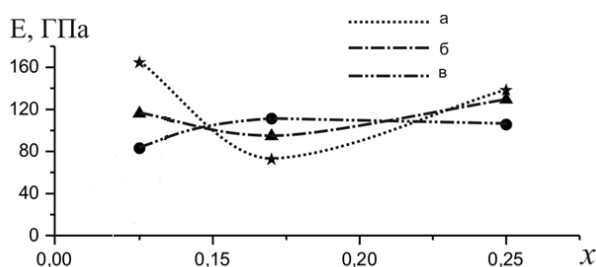


Рис.3. Модуль Юнга керамических ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  при  $T_{\text{сипт}}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ :  
а – 1500; б – 1300; в – 1100

Обращает на себя внимание, что величина модуля Юнга для составов ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , относящихся к особым концентрационным точкам ( $x_i = 0.125$  и  $0.25$ ; отношение  $\text{Li}/\text{Na} = 1/7$  и  $1/3$ ) с увеличением температуры синтеза существенно возрастает, а для ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  заметно уменьшается (рис.3). Это связано с особенностями перекристаллизации упорядоченных и неупорядоченных ТР в условиях синтеза при высоких давлениях. Существенный рост отдельных зерен-кристаллитов, нарушение адгезионной прочности между ними, появление множества микротрещин по граням зерен с увеличением температуры спекания ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ , по-видимому, и приводит к существенному уменьшению модуля Юнга.

В общем случае к ТР типа  $(A'_x A''_{1-x})(B'_y B''_{1-y})\text{O}_3$  при условии размещения катионов А и В по соответствующим подрешеткам можно применить принципы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для бинарных ТР  $(B'_x B''_{1-x})$ . Предполагается, что упорядочение разноразных атомов в одной подрешетке может происходить в матрице остальных атомов структуры [3, 4]. В работах [4, 5] показано, что в бинарных системах  $(B'_x B''_{1-x})$  выделяются особые концентрационные точки  $x_i$ , которым при полном упорядочении соответствуют различные структуры (сверхструктурные по отношению к полностью разупорядоченной)  $B'mB''n$ , где  $m$  и  $n$  – целые числа. Среди них наиболее простыми и с минимальными по объему сверхструктурными ячейками (а следовательно, наиболее вероятными) оказываются составы  $x=0.125$ ,  $x=0.25$ ,  $x=0.5$ . Комплексное исследование физических характеристик, фазовых состояний, эффектов структурного упорядочения и концентрационных структурных перестроек в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  подтвердило наличие эффектов ближнего и дальнего порядка и аномалий свойств в области особых концентрационных точек ( $x_i = 0.125, 0.25$  и  $y_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ ) при замещении в подрешетке как натрия-лития, так и ниобия-тантала [2-4]. Это относится как к ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  нормального, так и к ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  высокого давления, в которых в условиях термобарического синтеза расширяется область гомогенности ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со структурой перовскита и достигается особая концентрационная точка  $x_i = 0.25$  ( $\text{Li}/\text{Na}=1/3$ ) [2-4]. С учетом вышеизложенного ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  являются разупорядоченными. Разупорядоченные керамические ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  становятся более неустойчивыми к механической деформации и хрупкими, что не может ни отразиться на упругих модулях материала. Особенно это заметно при увеличении температуры спекания ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$ , когда модуль Юнга существенно уменьшается. Типичная микроструктура керамических образцов ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , содержащих достаточно большое количество тантала ( $x=0.12$  и  $y=0.9$ ;  $x=0.17$  и  $y=0.5$ ), представлена на рис.4а, б.

Общая характерная особенность микроструктуры керамических образцов ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , содержащих тантал, – наличие хорошо ограненных зерен. Внешний габитус зерен определяется наличием метастабильных ромбических фаз. Так, например, для ТР ВД  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$  полнопрофильный анализ дифракционного спектра показал, что упорядоченные искажения кристаллической решетки связаны с системой поворота кислородных октаэдров типа  $[a^- b^+ a^-]$  [5], приводящие к ромбической структуре (пространственная группа  $Pnma$  (№ 62)). Причем проявляются и отдельные зерна шестигранной формы, присущие гексагональной симметрии.

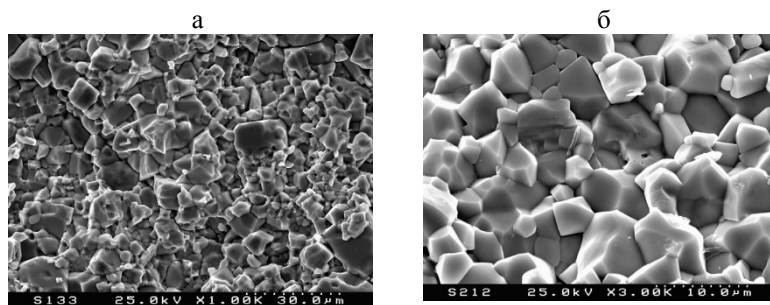


Рис.4. Микроструктура ТР ВД (6 ГПа, 1500°C, 3 мин):  
 а –  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ; б –  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$

Микроструктура керамики  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  морфологически неоднородна (рис.4а), на фоне среднезернистой массы (около 21  $\mu\text{m}^2$ ) выделяются отдельные крупные кристаллиты размером более 60  $\mu\text{m}^2$ . Наличие микротрещин и пор между зёрнами говорит о повышенной хрупкости материала, что, впрочем, характерно для всех образцов ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  с большим содержанием тантала, полученных при температуре спекания 1500°C.

Микроструктура керамики  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$  также морфологически неоднородна, но она в среднем более мелкозерниста – средний размер зёрен составляет 13.2  $\mu\text{m}^2$ . Разница в размерах зёрен не так велика, как в керамике ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (ср. рис.4а и б). Это связано, по-видимому, с большей тугоплавкостью ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ , содержащего существенно большее количество тантала и, как следствие, имеющего меньшую склонность к перекристаллизации при одинаковых условиях синтеза.

Исследование упругих свойств разупорядоченных ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  показало, что тенденция уменьшения величины модуля Юнга с увеличением температуры спекания сохраняется и для ТР, содержащих тантал (рис.5).

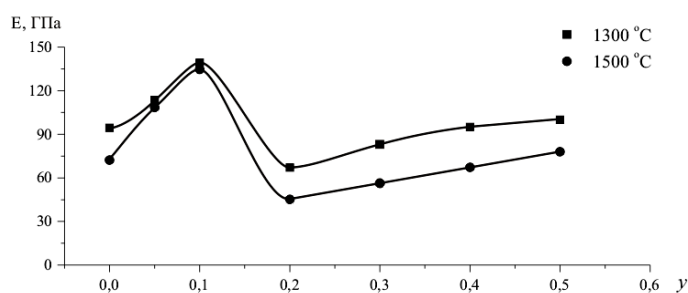


Рис.5. Зависимость величины модуля Юнга от содержания тантала в керамических ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , спеченных при различных температурах (6 ГПа, 3 мин)

Зависимость величины модуля Юнга от содержания тантала в керамике ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  носит сложный характер. В области концентраций тантала  $y \sim 0.1$  наблюдается заметная аномалия концентрационной зависимости модуля Юнга, что, по-видимому, связано с наличием в этой области концентрационного структурного перехода.

Исследованы микроструктура и упругие свойства керамических ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x=0.12, y=0.9; 0.17; y=0$  и  $0.5$ ) со структурой перовскита. Керамика ТР ВД состоит, в основном, из зёрен изоморфной формы с элементами огранки, присущими перовскитной структуре, допускающей существование ромбической и ромбоэдрической симметрии элементарной ячейки. Уменьшение содержания лития в ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  увеличивает их способность к рекристаллизации. Величина модуля Юнга для составов ТР ВД  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , относящихся к особым концентрационным точкам ( $x=0.125$  и  $0.25$ ; отношение  $\text{Li}/\text{Na}=1/7$  и  $1/3$ ) с увеличением температуры спекания существенно возрастает, а для ТР ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$  заметно уменьшается. Увеличение температуры термобарического синтеза керамики ВД  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  приводит к уменьшению величины модуля Юнга.

## Литература

- Hot pressing of sodium lithium niobate ceramic with perovskite-type structures / В. Hardiman, R.M Henson, С.Р. Peeves, R.R. Zeyfand // *Ferroelectrics*. 1976. Vol. 12. P. 157-159.
- Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. С. 303.
- Структурные фазовые переходы в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , синтезированных при высоких давлениях / Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, Н.П. Вышатко и др. // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 9. С. 1110-1114.
- Эффекты упорядочения и особенности формирования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах со структурой типа перовскита / М.Ф. Куприянов, В.А. Сервули., В.А. Коган, Л.А. Резниченко. Ростов-на-Дону, 1984. 40 с.
- Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 84 с.

## Сведения об авторах

### **Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### **Щербина Ольга Борисовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

### **Ефремов Вадим Викторович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, efremov@chemy.kolasc.net.ru

### **Сидоров Николай Васильевич,**

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Салак Андрей Николаевич,**

к.ф.-м.н., Университет Авейру, Центр исследований в керамике и композиционных материалах (CICECO), 3810-193 Авейру, Португалия, salak@cv.ua.pt

### **Palatnikov Mikhail Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

### **Shcherbina Olga Borisovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

### **Efremov Vadim Viktorovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, efremov@chemy.kolasc.net.ru

### **Sidorov Nikolay Vasilevich,**

PhD (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

### **Salak Andrei Nikolaevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Department of Ceramics and Glass Engineering / CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal, salak@cv.ua.pt

УДК 66.0 + 544.47

## **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ТИПА «ЯДРО/ОБОЛОЧКА» С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ИХ НАГРЕВА ПОЛЕМ СВЧ**

**Е.В. Ребров<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственный технический университет, г.Тверь, Россия

<sup>2</sup>Университет Уорвик, Ковентри, Великобритания

### **Аннотация**

В последние несколько лет активно развивается технология новых композитных магнитоотделяемых материалов для процессов тонкого органического синтеза в непрерывном потоке. Нами получены композитные материалы  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4@SiO_2@TiO_2$  типа «ядро/оболочка» методом золь-гель превращения в несколько этапов. На первом этапе был проведен синтез материала ядра, т.е.  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ . Соотношение масс ядро:оболочка варьировали в интервале от 2:1 до 14:1, при этом кристаллы ядра выступали центрами кристаллизации при синтезе материала оболочки. Внешняя оболочка образована оксидом титана (с возможностью варьирования его фазового состава и морфологии) и отделена от ядра тонкой пленкой оксида кремния, необходимой для предотвращения твердофазных реакций на границе раздела. Полученные материалы обладают высокой удельной поверхностью и демонстрируют значения коэффициента тепловыделения в поле СВЧ до 1 Вт/г. Полученные материалы имеют практическое применение в химических процессах и медицине.

### **Ключевые слова:**

СВЧ-нагрев, магнитоотделяемые катализаторы, феррит никеля.

# DEVELOPMENT OF NOVEL CORE-SHELL COMPOSITE MAGNETIC MATERIALS FOR RADIOFREQUENCY HEATING

E.V. Rebrov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tver State Technical University, Tver, Russia

<sup>2</sup>The University of Warwick, Coventry, Great Britain

## Abstract

During last few years, various composite magnetic materials have been developed for continuous synthesis of fine chemicals in flow reactors.  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4@SiO_2@TiO_2$  composite materials were developed by sol-gel synthesis in several steps. In the first step, a  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  magnetic core was formed. The weight ratio of nickel-zinc ferrite to the outer shell material was varied in the range from 2:1 to 14:1. Under these conditions, the crystallization of the shell occurred onto the surface of the core. The outer shell was formed by titania. Its phase composition and morphology could be tuned according to applications. The titania shell was separated from the magnetic core by a thin silica layer which prevented the interaction of ferrite nanoparticles with the titania layer. The obtained materials demonstrated high specific surface area and a high specific absorption rate of up to 1 W/g under RF field. They demonstrated high catalytic activity in several chemical reactions and are applied in medical technology.

## Keywords:

radiofrequency heating; magnetic catalysts, nickel ferrite.

Наночастицы, обладающие магнитными свойствами, привлекают внимание исследователей, поскольку могут быть использованы в различных областях науки и технологий, в том числе в катализе реакций органического синтеза, в медицине и фармацевтической промышленности [1, 2]. Создание магнитоотделяемых композитных систем обеспечивает легкое отделение катализаторов от реакционной смеси при наложении внешнего магнитного поля, а также их повторное использование. Это позволяет создавать экологически чистые процессы. Преимущества от внедрения новых технологий, главным из которых является уменьшение образования побочных продуктов, позволяют компаниям снижать издержки производства.

Нами разработан метод золь-гель синтеза магнитоотделяемых материалов с морфологией «магнитное ядро – мезопористая оболочка». На первом этапе получены изолированные наночастицы различных ферритов никеля [3]. Покрытие этих наночастиц непористой пленкой  $SiO_2$  и затем мезопористым слоем оксида титана позволило получить материалы, обладающие высокой удельной поверхностью и демонстрирующие значения коэффициента тепловыделения в поле СВЧ до 1 Вт/г. Соотношение масс ядро:оболочка варьировали в интервале от 2:1 до 14:1, при этом кристаллы ядра выступали центрами кристаллизации при синтезе материала оболочки. Рентгенофазовый анализ показал наличие компонентов в заданных соотношениях. Средний размер кристаллитов композита составляет 50-60 мкм.

Композитные системы  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4@SiO_2@TiO_2$  были исследованы методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, адсорбции азота и кривыми магнитной восприимчивости.

Композитные системы показали высокую активность и стабильность в реакции синтеза амидов из соответствующих карбоновых кислот и аминов в проточном реакторе под воздействием поля СВЧ-частотой 300 кГц. Выход продуктов был в 3-5 раз выше по сравнению с аналогичными однофазными системами на основе оксида титана, что связано с увеличением теплопереноса от ядра к активным центрам катализатора в композитных системах.

## Литература

1. Mechanochemical synthesis of  $TiO_2/NiFe_2O_4$  magnetic catalysts for operation under RF field / T. Houlding, P. Gao, K. Tchabanenko, E.V. Rebrov // *Mater. Sci. Eng. B*. 2015. Vol. 193. P. 175-180.
2. Direct amide formation using radiofrequency heating / T. Houlding, K. Tchabanenko, Md.T. Rahman, E.V. Rebrov // *Organic Biomolecular Chem*. 2013. Vol. 11. P. 4171-4177.
3. Effect of  $Pr^{3+}$  substitution on the microstructure, specific surface area, magnetic properties and specific heating rate of  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Pr_xFe_{2-x}O_4$  nanoparticles synthesized via sol-gel method / B. Yan, P. Gao, Z. Lu, R. Ma, E.V. Rebrov, H. Zheng, Y. Gao // *J. Alloy Compounds*. 2015. Vol. 639. P. 626-634.

## Сведения об авторе

### Ребров Евгений Викторович,

д.т.н., PhD (Chemistry), Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия; Университет Уорвик, Ковентри, Великобритания, e.rebrov@warwick.ac.uk

### Rebrov Evgeny Victorovich,

Dr. Sc. (Engineering), PhD (Chemistry), Tver State Technical University, Tver, Russia; The University of Warwick, Coventry, Great Britain, e.rebrov@warwick.ac.uk



## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕКСТУРА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ В ВИДИМОМ СВЕТЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ TiO<sub>2</sub>, МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni И Cu В НАТРИЕВОЙ ЩЕЛОЧИ

*Т.А. Седнева, М.Л. Беликов, Э.П. Локшин, А.Т. Беляевский*

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

### Аннотация

Разработаны условия синтеза полифазных композитов на основе оксидов титана(IV) и меди(II) или никеля(II) в широком интервале их соотношений. Рассмотрены корреляции между фазовыми составами и текстурными свойствами с условиями синтеза композитов, некоторые из которых мезопористы, нанодисперсны и фотокаталитически активны при видимом свете.

### Ключевые слова:

*диоксид титана, допирование, медь, никель, оксиды, титанаты, полифазные композиты, удельная поверхность, фотокаталитическая активность, видимый свет.*

## PHASE TRANSITIONS AND TEXTURE OF TiO<sub>2</sub>-BASED NANO-COMPOSITES MODIFIED WITH Ni AND Cu IN SODIC ALKALI AND PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE IN THE VISIBLE LIGHT

*T.A. Sedneva, M.L. Belikov, E.P. Lokshin, A.T. Beljaevskij*

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Center of the RAS, Apatity, Russia*

### Abstract

Synthesis conditions for multiphase composites based on titanium(IV) and copper(II) or nickel(II) oxides in various ratios have been developed. Correlation among phase compositions and texture properties and synthesis conditions for the composites, some of which are mesoporous, nano-sized and photocatalytically active in visible light are discussed.

### Keywords:

*titanium dioxide, doping, copper, nickel, oxides, titanates, multiphase composites, specific surface, photocatalytic activity, visible light.*

Создание и исследование наноразмерных материалов на основе TiO<sub>2</sub>, обладающего высокой фотокаталитической активностью (ФКА) только при ультрафиолетовом облучении (УФ), обусловленной шириной запрещенной зоны (ШШЗ) TiO<sub>2</sub> (3.2 эВ), вызвано стремлением более эффективного использования солнечной энергии в процессах окисления токсичных органических соединений в водных и воздушных средах. Повышению ФКА способствует легирование TiO<sub>2</sub> некоторыми иновалентными катионами [1]. Расширению спектрального диапазона ФКА в видимую и инфракрасную области легированием TiO<sub>2</sub> иновалентными W<sup>6+</sup> и Nb<sup>5+</sup> посвящены предыдущие работы [2, 3]. Однако хотелось бы предложить более доступные Cu и Ni. Авторами [4-6] были изучены некоторые аспекты формирования структуры продуктов легирования TiO<sub>2</sub> медью и никелем. В них отмечен сдвиг края фундаментального поглощения композитов в длинноволновую область. Этот сдвиг объясняют величиной ШШЗ CuO, которая значительно ниже ШШЗ TiO<sub>2</sub> и может быть равна 0.6÷2.05, а у NiO 1.8 эВ [7]. Публикации имеют разночтения, которые можно связать с различным генезисом материалов, структурой и составом [4-9].

В настоящей работе исследовали композиционные материалы на основе диоксида титана, полученные в процессе совместного щелочного гидролиза минеральных солей Ti и Cu или Ni с последующей термообработкой осадков гидроксидов. Необходимую глубину гидролиза обеспечивала NaOH.

Цель работы – изучение особенностей формирования композитов на основе TiO<sub>2</sub> в интервалах допирования 0.5÷60 мас. % Cu или Ni и их корреляции с ФКА.

Продукты синтеза охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03), термогравиметрии в атмосфере аргона (NETZSCH STA 409 PC/PG), а также методами химического и рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-3; излучение CuK<sub>α</sub> – состав, структура) и РЭМ-микроскопии (SEM LEO-420). ФКА оценивали фотоколориметрически (ФЭК-56 ПМ) по степени обесцвечивания ферроина при видимом и фильтрованном  $\lambda \geq 700$  нм свете.

По данным РФА (рис.1-3), в процессе гидролиза формируются рентгеноаморфные продукты. Их обработка при температурах выше 400°C приводит к ряду фазовых переходов, зависящих также от степени допирования. Особенность фазообразования заключается в кристаллизации при низких температурах и допировании первоначально титанатов натрия различного состава: Na<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>19</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub> и пр.

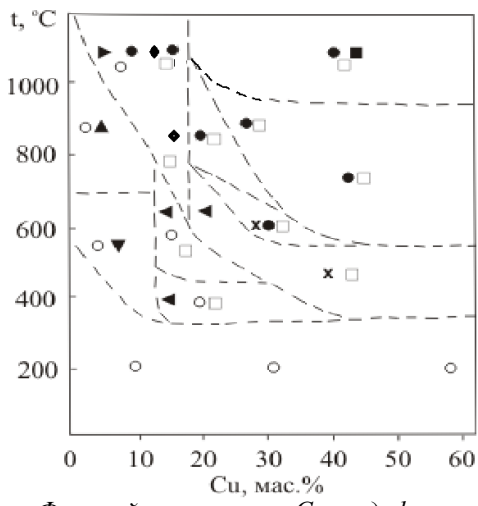


Рис.1. Фазовый состав Cu-модифицированных образцов  $TiO_2$ ; фазы:  
 o – рентгеноаморфная; x – анатаз; ● – рутил;  
 ▼ –  $Na_2Ti_9O_{19}$ ; ▲ –  $Na_2Ti_3O_7$ ; ► –  $Na_2Ti_6O_{13}$ ;  
 ◄ –  $Na_{0,23}TiO_2$ ; ◆ –  $NaTi_2O_4$ ; □ –  $CuO$ ;  
 ■ –  $Cu_3TiO_4$

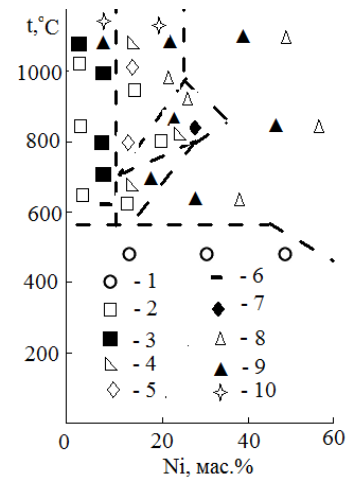


Рис.2. Фазовый состав Ni-модифицированных образцов  $TiO_2$ , фазы:  
 1 – рентгеноаморфная фаза; 2 –  $Na_2Ti_3O_7$ ;  
 3 –  $Na_2Ti_6O_{13}$ ; 4 –  $Na_{0,5}Ti_2O_4$ ; 5 –  $Na_{0,79}Ni_{0,8}Ti_{1,2}O_4$ ;  
 6 –  $Na_2Ti_7O_{15}$ ; 7 –  $Ni_3TiO_5$ ; 8 –  $NiO$ ; 9 –  $NiTiO_3$ ;  
 10 –  $Na_2Ni_2Ti_6O_{16}$

При повышении допирования  $\geq 20$  мас. % как Cu, так и Ni в прокаленных образцах Na проявляется в качестве примеси в составе диоксида титана –  $Na_{0,23}TiO_2$  или  $Na_{0,25}TiO_2$  наряду с кристаллизацией оксидов модифицирующих металлов: CuO или NiO.

Особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Cu–Na и Ti–O–Ni–Na является формирование двух основных условных типов кристаллических структур, включающих разновалентные катионы, в системе Ti–O–Na при допировании до 20 и Ti–O–Cu(Ni) при допировании выше 30 мас. % Cu(Ni). При этом система Ti–O–Na представлена титанатами натрия различного состава в аморфизированной Cu(Ni)-содержащей матрице, а Ti–O–Cu – композитами, содержащими CuO, анатаз, рутил и  $Cu_3TiO_4$  в различных комбинациях, а система Ti–O–Ni – композитами, содержащими  $NiTiO_3$  и NiO со следами  $Na_{0,5}Ti_2O_4$ ,  $Na_{0,57}Ti_2O_4$  или  $Na_{0,23}TiO_2$ . Особенностью всех синтезированных Ni-содержащих композитов является отсутствие самостоятельных фаз  $TiO_2$ : анатаза и/или рутила. При промежуточном допировании образуются смешанные составы.

Термический анализ продуктов синтеза (рис.3) также указывает на сложные фазовые изменения многокомпонентных продуктов синтеза. Термограммы имеют наиболее характерный для гидроксидов глубокий эндоэффект дегидратации. Дегидратация продуктов гидролиза завершается до 300°C и характеризуется потерей массы образцов – 19-25%, что соответствует удалению гидроксидной воды. Взаимное влияние компонентов отражается сглаженными кривыми ДСК в области кристаллизации, особенно в системе Ti–O–Ni–Na, вследствие отсутствия кристаллизации анатаза и/или рутила.

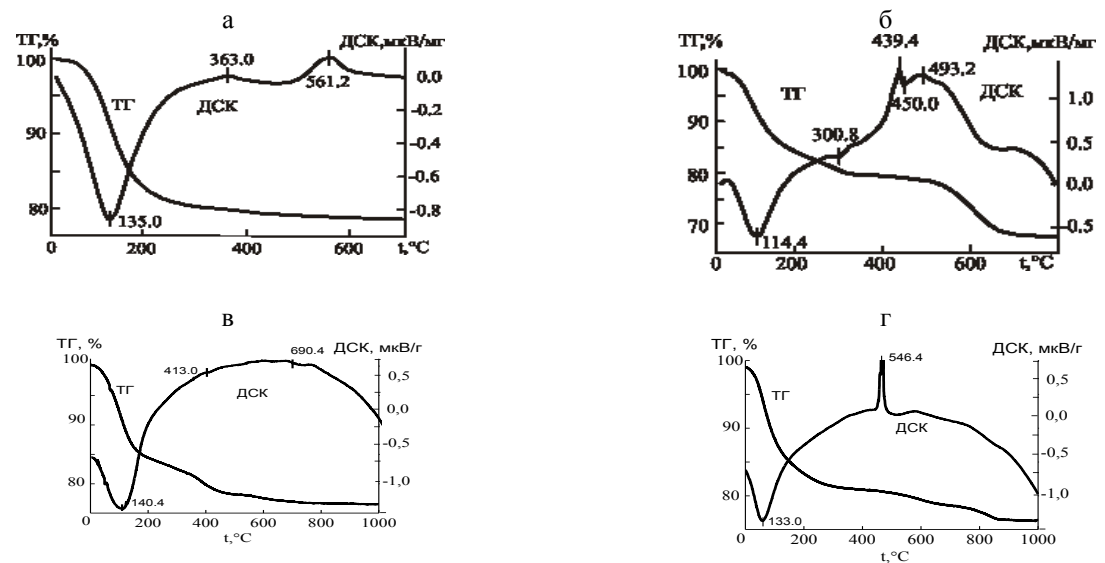


Рис.3. Термограммы Cu- (а, б) и Ni- (в, г) модифицированных образцов  $TiO_2$  в зависимости от степени допирования, мас. %:  
 а, в – 10; б, г – 60

Морфологическое разнообразие отражает сложные фазовые переходы в системах Ti–O–Cu(Ni)–Na с изменением состава и температуры. Так, на примере образцов Cu-10 и 600-Ni-5÷10 заметно формирование и укрупнение наностержней титаната натрия, являющихся основой порошков этого допирования. С повышением содержания Cu(Ni) и снижением Na очевидно формирование более дисперсных систем с преобладающей округлой формой наночастиц (800-Cu-30, 600-Ni-40) и оплавление Cu-композита при 1150°C [10, 11].

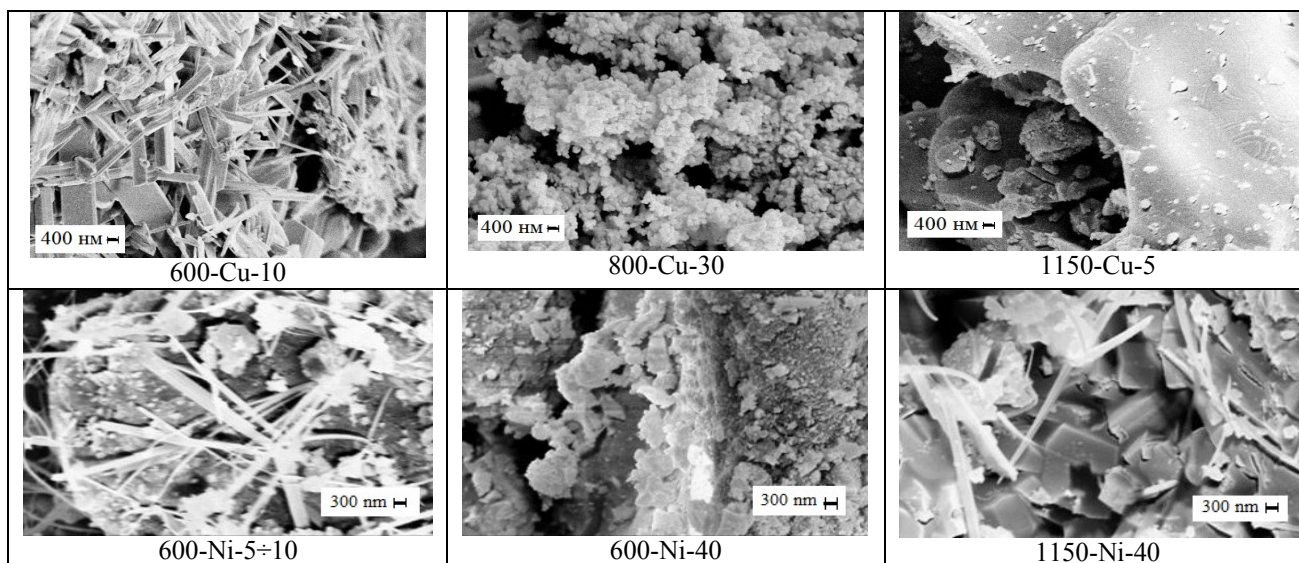


Рис.4. РЭМ-микрoгpафика поверхности частиц Cu- и Ni-мoдифициpoванного диоксида титана при температурах 600-1150°C (фазoвый состав см. на рис.1, 2)

Развитой удельной поверхностью  $S=130\div300\text{ м}^2/\text{г}$  обладают только высокодopированные 30÷60 мас. % Cu или Ni рентгеноаморфные порошки (рис.3). В oбщeм, в системах Ti–O–Na формируются микро- (1÷450 мк), а в системе Ti–O–Cu(Ni) наноразмерные композиты (9÷17 нм). Повышение температуры термообработки до 100-300°C приводит к увеличению  $S$  порошков и связано с разрыхляющими процессами дегидратации. С дальнейшим повышением температуры  $S$  порошков сокращается, что определяется протекающими процессами кристаллизации, агрегации и агломерации кристаллитов, особенно при высоких температурах 500-1150°C.

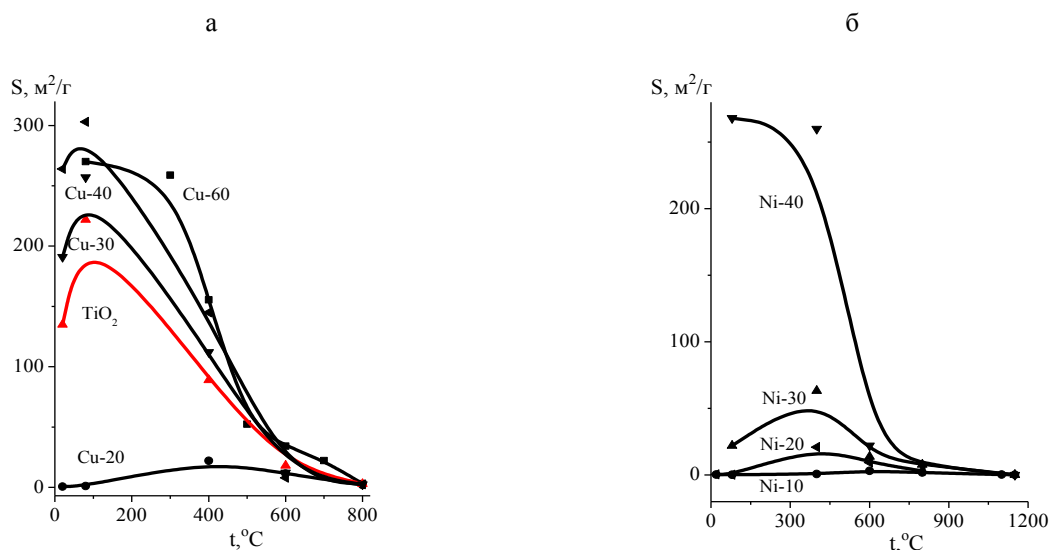


Рис.5. Зависимость удельной поверхности ( $S, \text{ м}^2/\text{г}$ ) Cu- (а) и Ni- (б) модифицированных порошков  $\text{TiO}_2$  от температуры термообработки ( $t, ^\circ\text{C}$ ) и содержания металлов (числа при кривых, мас. %)

Результаты порометрии наличием петель гистерезиса указывают на мезопористый характер композитов с удельной поверхностью от 1 до 300  $\text{ м}^2/\text{г}$ . Интересно, что мезопористость присуща как образцам системы Ti–O–Cu(Ni), так и системы Ti–O–Na [10, 11], что должно способствовать превращениям объемных органических молекул как помогающая преодолеть ограничения по диффузии [12].

В поисковых исследованиях реакции деградации ферроина установлена ФКА ряда разработанных композитов, значительно превышающая активность промышленного образца  $\text{TiO}_2 - \text{P25}$  фирмы Degussa при облучении видимым светом (табл.).

Зависимость ФКА ( $E$ , %) композитов системы Ti–O–Cu(Ni)–Na по ферроину при облучении видимым и фильтруемым светом от содержания Cu или Ni, термообработки, фазового состава и  $S$

Образцы	$t$ , °C	Фазовый состав (РФА)	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	$E$ , %	
					весь спектр	$\lambda \geq 700$ нм
P25	–	86% анатаз, 14% рутил	48	30	48	0
Cu-5	80	Рентгеноаморфный	0.16	1540	85	83
	400	Рентгеноаморфный, Na <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>19</sub>	1.27	1120	67	61
	1000	Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	0.28	4760	63	62
Cu-20	400	Рентгеноаморфный, CuO	27	56	66	64
	600	Na <sub>0,23</sub> TiO <sub>2</sub> , анатаз, CuO	11	135	69	62
	800	Na <sub>0,23</sub> TiO <sub>2</sub> , рутил, CuO	1.9	4785	60	59
Cu-30	400	Рентгеноаморфный, CuO	89	16	85	81
	600	Рутил, анатаз, CuO	18	85	76	73
	1150	Рутил, CuO, CuTiO <sub>3</sub>	0.33	4040	59	52
Cu-40	80	Рентгеноаморфный	257	6	57	54
	400	Анатаз, CuO	112	13	51	49
	800	Рутил, CuO	2.45	540	66	63
Ni-5	80	Аморфная	0.017	135 700	80	79
	600	Na <sub>0,57</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	1.38	870	40	26
Ni-20	80	Аморфная	0.26	8 880	74	71
	400	Аморфная	21.1	109	68	59
	600	NiO, NiTiO <sub>3</sub>	9.43	127	71	67
	800	NiO, NiTiO <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub>	3.15	380	36	7
Ni-40	400	Аморфная	260	8.9	98	96
	600	NiO, NiTiO <sub>3</sub>	22	54.5	90	87
	800	NiO, NiTiO <sub>3</sub> , следы Na <sub>0,5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.44	161	40	24
Ni-60	400	NiO, NiTiO <sub>3</sub>	219	10	72	68
	600	NiO, NiTiO <sub>3</sub> , следы Na <sub>0,5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	71	14	66	59
	800	NiO, NiTiO <sub>3</sub> , следы Na <sub>0,5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6.7	150	40	27

Зависимость ФКА от условий синтеза носит сложный характер, что, вероятно, определяется многообразием состояний полифазных структур. Замечено, что ФКА образцов системы Ti–O–Cu(Ni) несколько превышает активность образцов системы Ti–O–Na при прочих равных условиях. Предстоит пристальное изучение корреляций между составом и структурой синтезированных композитов со спектральным расширением их ФКА.

На основе изучения фазовых переходов при изменении содержания меди и никеля от 0.5 до 60 мас. % определены условия получения составов с различными соотношениями фаз: рентгеноаморфных продуктов, титанатов натрия, анатаза, рутила, оксидов допирующих металлов и их титанатов, некоторые из которых фотокаталитически активны при облучении светом в видимом диапазоне.

Таким образом, разработан способ синтеза фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV) и меди(II), пригодный для массового производства.

Полученные результаты могут быть полезны для разработки высокоэффективных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ ФИП РАН № 8 и № 24, а также гранта НШ 1937.2012.3.

## Литература

- Фенезонов В.Б., Пармон В.Н. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных фотокатализаторов // Промышленный катализ в лекциях. 2005. № 1. С. 120.
- Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, В.Т. Калинин // ДАН. 2012. Т. 443, № 2. С. 195-197.
- Фотокаталитические композиты на основе TiO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, А.Т. Беляевский // НМ. 2013. Т. 49, № 4. С. 395-403.
- Влияние микроструктуры нанесенных CuO/TiO<sub>2</sub> и CuO/(CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) катализаторов на каталитические свойства в реакции окисления СО / А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, С.В. Цыбуля, В.Ю. Гаврилов, Г.Н. Крюкова // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 3. С. 424-434.
- Photocatalytic activity of Ni-loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles precisely controlled in size and shape / K. Takeshi, S.Takafumi, N. Masafumi, K. Kiyoshi, M. Atsushi // Chem. Lett. 2010. Vol. 39, № 10. P. 1080-1081.
- Jiaguo Yu, Yang Hai, Bei Cheng. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of TiO<sub>2</sub> by Ni(OH)<sub>2</sub> cluster modification // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 11. P. 4953-4958.
- Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурькина А.Л. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1969. 456 с.

8. Пат. Рос. Федерация, МПКС01G 23/053 2006.0 № 2431604. Способ приготовления водных дисперсий  $TiO_2$  в форме наночастиц и дисперсии, которые могут быть получены этим способом / Балди Д., Битосси М., Барцанти А. № 2008135345/051; опубл. 20.10.2011 БИ. № 29.
9. Патент Рос. Федерация, МПКС03С 17/36 (2006.01). Заявка РФ 2010114486/03. Способ получения стекол с покрытиями на основе диоксида титана / Суркин Р.Р., Жималов А.Б., Бондарева Л.Н., Горина И.Н., Геранчева О.Е., Полкан Г.А. № 2434819; опубл. 27.11.2011, БИ. № 33.
10. Синтез и характеристика фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV), меди(II) и натрия(I) / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, А.Т. Беляевский // НМ. 2014. № 11. С. 1195-1204.
11. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических композитов на основе оксидов титана(IV) и никеля(II) / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, А.Т. Беляевский // НМ. 2015, Т. 51, № 6. С. 597-608.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Седнева Татьяна Андревна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

##### **Беликов Максим Леонидович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Локшин Эфроим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Беляевский Александр Трифонович,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

##### **Sedneva Tatiana Andrejevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

##### **Belikov Maksim Leonidovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Beljaevskij Alexander Trifonovich,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belya\_at@chemy.kolasc.net.ru

УДК 546:824-732-541.145

## **СОЗДАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ РАСШИРЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА НА БАЗЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ**

**Т.А. Седнева, М.Л. Беликов, Э.П. Локшин**

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

#### **Аннотация**

Разработаны условия синтеза полифазных композитов на основе оксидов титана(IV) и кобальта(II) в широком интервале их соотношений. Рассмотрены корреляции между фазовыми составами и текстурными свойствами с условиями синтеза композитов, некоторые из которых мезопористы, нанодисперсны и фотокаталитически активны при видимом свете.

#### **Ключевые слова:**

*диоксид титана, допирование, кобальт, оксиды, титанаты, полифазные композиты, удельная поверхность, фотокаталитическая активность, видимый свет.*

# DEVELOPING AND INVESTIGATING NANO-SIZED COMPOSITE PHOTOCATALYSTS IN A BROAD SPECTRAL BAND, BASED ON COBALT-MODIFIED TITANIUM DIOXIDE

T.A. Sedneva, M.L. Belikov, E.P. Lokshin

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

## Abstract

Synthesis conditions for multiphase composites based on titanium(IV) and cobalt(II) oxides in a broad range of ratios have been developed. The correlations between the phase compositions and texture properties with synthesis conditions of the composites, some of which are mesoporous, nano-sized and photocatalytically active in visible light, have been investigated.

## Keywords:

titanium dioxide, doping, cobalt, oxides, titanates, multiphase composites, specific surface, photocatalytic activity, visible light.

Эффективное использование солнечной энергии в фотокаталитических процессах разрушения органических загрязнений известным фотокатализатором (ФК)  $\text{TiO}_2$  связано с необходимостью повышения его фотокаталитической активности (ФКА) в видимой области за счет создания на его базе оксидных композитов с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) менее 3.1 эВ. В связи с этим разработка методов модификации оптических свойств  $\text{TiO}_2$  в области  $\lambda > 400$  нм представляет практический интерес [1, 2].

Расширение спектрального диапазона ФКА возможно легированием  $\text{TiO}_2$  иновалентными катионами, в том числе и  $\text{Co}^{2+}$ . Введение в ФК узкозонного полупроводника, каким является  $\text{CoO}$  (ШЗЗ=0.7 эВ [3],  $\lambda = 1770$  нм), возможно, придаст ему активность в видимой области спектра.

В работе исследовали композиционные материалы на основе диоксида титана, полученные в процессе совместного гидролиза минеральных солей Ti и Co в аммиачной воде с последующей термообработкой [4].

Цель работы – изучение особенностей формирования композитов в системе Ti–O–Co с широкими интервалами допирования 0.5÷60 мас. % Co и температуры термообработки (80–1150°C), направленное на разработку более доступных фотокатализаторов ФК, активных в видимом спектральном диапазоне.

Продукты синтеза охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03), термогравиметрии (NETZSCH STA 409 PC/PG) а также методами химического и рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-3; излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) и РЭМ-микроскопии (SEM LEO-420). ФКА оценивали по степени обесцвечивания ферроина (ФЭК-56 ПМ).

Допирование  $\text{TiO}_2$  в количествах 0.5÷60 мас. % Co обуславливает получение нанодисперсных порошков (7-12 нм) со свободной удельной поверхностью от 180–320  $\text{m}^2/\text{г}$ , содержащих до 6.6 мас. %  $\text{NH}_4^+$  и 1.1 мас. %  $\text{Cl}^-$ . При низком уровне допирования 0.5–1.0 мас. % Co продукты гидролиза содержат 80 мас. %  $\text{TiO}_2$ , что близко к формуле  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  (81.6 мас.%  $\text{TiO}_2$ ). Повышение температуры термообработки ведет к закономерному сокращению удельной поверхности порошков и укрупнению частиц (рис. 1).

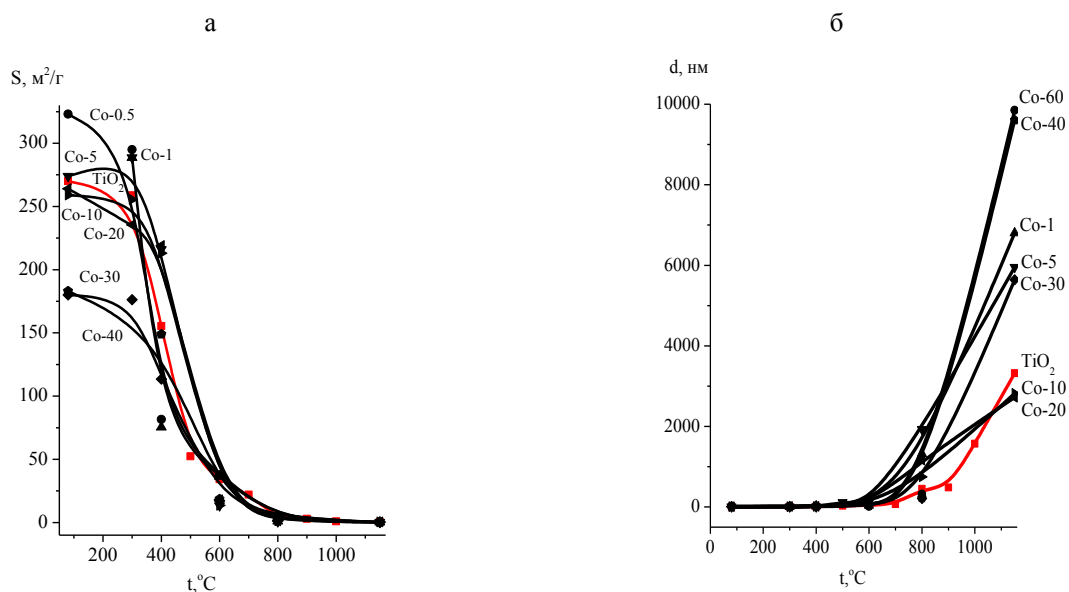


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности (а) и размера частиц (б) Co-модифицированных образцов диоксида титана от температуры термообработки и содержания Co

Термический и термогравиметрический анализы, наряду с данными химического анализа и РФА, указывают на рентгеноаморфный характер продуктов гидролиза. Термограммы Co-модифицированных продуктов схожи с термограммой  $\text{TiO}_2$ , что указывает на гидроксидную природу продуктов совместного

гидролиза  $TiCl_4$  и  $CoCl_2$  [5]. Все термограммы имеют сходные кривые ДСК (рис.2) с единственными эндо- и экзотермическим эффектами, указывающими на протекание процессов дегидратации и кристаллизации. Дегидратация с одновременным удалением и летучих компонентов: хлорид-ионов и аммонийной группы в основном заканчивается при температуре около  $400^\circ C$  с потерей массы образцов около 23-27%.

С повышением температуры с  $400$  до  $1150^\circ C$  РФА фиксируются ряд фазовых переходов, зависящих от степени допирования Со и укладываемых в температурный интервал экзотермического эффекта: рентгеноаморфное состояние  $\rightarrow$  анатаз  $\rightarrow$  рутил и метатитанат кобальта  $CoTiO_3$ . Повышение допирования от 0.5 до 5, 10 и 40 мас. % Со сопровождается сдвигом экзопика в сторону более высоких температур с  $424.3$  до  $475.9$ ,  $507.9$  до  $518.5$  до  $527.3^\circ C$  соответственно. При этом во всем интервале допирования кобальт не образует фаз собственных оксидов, т.е. кристаллизуется исключительно в виде  $CoTiO_3$ .

Таким образом, особенностью синтеза в системе  $Ti-O-Co$  является формирование нескольких полифазных зон в зависимости от допирования и термообработки (рис.3).

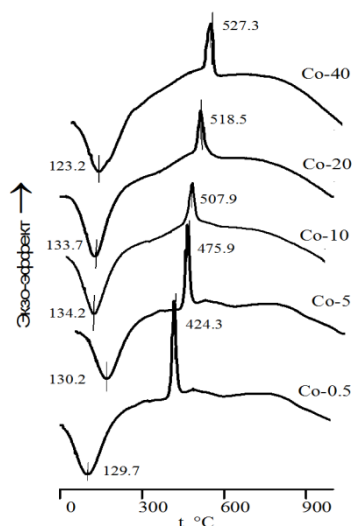


Рис.2. Термограммы композитов в зависимости от содержания Со (цифры в маркировке, мас. %)

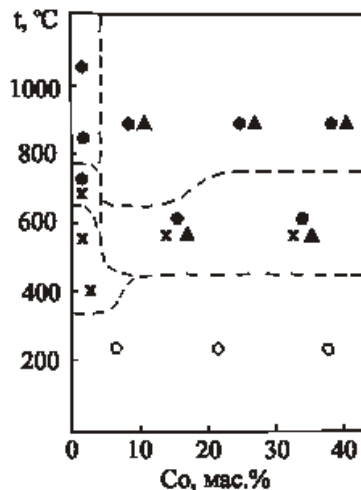


Рис.3. Фазовый состав композитов по РФА в зависимости от содержания Со и температуры термообработки. Фазы:  $\circ$  – рентгеноаморфная;  $\times$  – анатаз;  $\bullet$  – рутил;  $\blacktriangle$  –  $CoTiO_3$

Удельная поверхность продуктов гидролиза у рентгеноаморфных порошков составляет  $180-330 \text{ м}^2/\text{г}$  (7-13 нм), у смешанных фаз анатаз-рутил-метатитанат кобальта она сокращается до  $36-70 \text{ м}^2/\text{г}$  (40-57 нм), а у двухфазных композитов рутил-метатитанат кобальта не превышает  $0.1-4.5 \text{ м}^2/\text{г}$  (0.3-10 мкм).

Изотермы сорбции как рентгеноаморфных, так и кристаллических образцов (рис.4) имеют абсорбционно-десорбционные кривые S-образной формы с гистерезисными петлями, указывающими на мезопористый характер композитов [6]. С началом кристаллизационных процессов мезопористость порошков снижается. Сорбционные кривые композитов, прокаленных при температурах выше  $900^\circ C$ , практически не имеют гистерезиса.

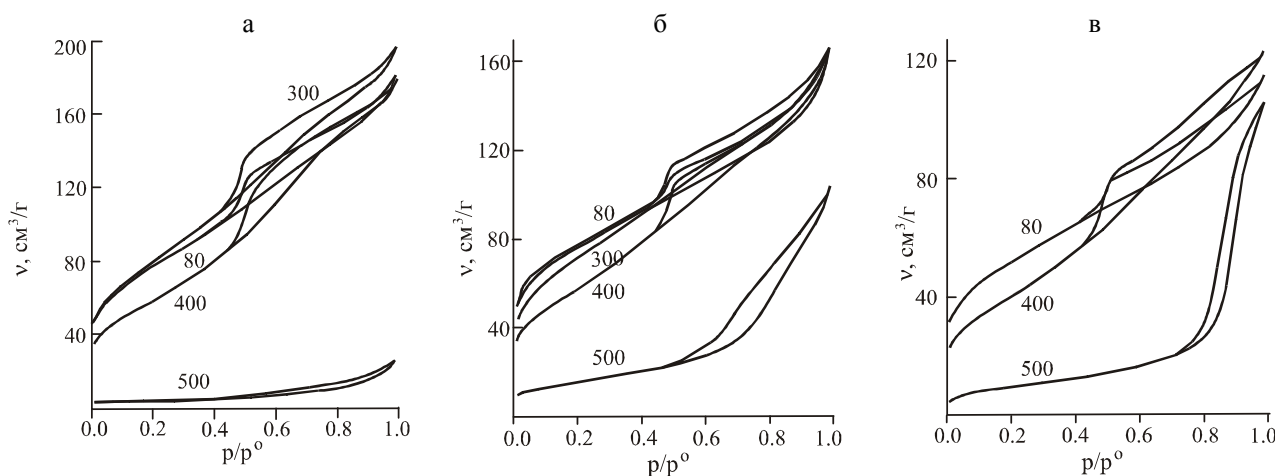


Рис.4. Изотермы сорбции синтезированных композитов после термообработки при различных температурах (цифры на кривых,  $^\circ C$ ) в зависимости от содержания Со: а – 5; б – 20; в – 40 мас. %

Таким образом, в системе Ti–O–Co мезопористой структурой обладают как рентгеноаморфные, так и кристаллические полифазные композиты с удельной поверхностью примерно от 15 до 330 м<sup>2</sup>/г. Мезопористые материалы рассматриваются как многообещающие катализаторы для превращений объемных органических молекул, так как наличие мезоразмерных пор может преодолеть ограничения по диффузии [6], характерные для микроразмерных пор.

**Фотокаталитическая активность.** Предварительными исследованиями ФКА образцов Со-модифицированного диоксида титана в реакции деградации ферроина при облучении суспензий видимым светом установлена ее существенная и сложная зависимость от степени допирования, температурной обработки и, соответственно, фазового состава. Показано, что практически все Со-модифицированные образцы TiO<sub>2</sub> проявляют более высокую ФКА относительно промышленного фотокатализатора AEROXIDE P25 фирмы Degussa (табл.) при облучении полным спектром солнечного света и особенно при  $\lambda \geq 670$  нм (рис.5), что условно соответствует снижению ширины энергии запрещенной зоны композита до 1.85 эВ.

Зависимость ФКА ( $E, \%$ ) Со-модифицированных образцов TiO<sub>2</sub> по ферроину при полном спектральном облучении и при  $\lambda \geq 670$  нм от содержания Со, термообработки, фазового состава и дисперсности

Образец	РФА	d, нм	E, %	
			полный спектр	$\lambda \geq 670$ нм
P25	86% анатаз, 14% рутил	29.5	48	0
400-TiO <sub>2</sub>	Анатаз	10	94	47
80-Со-1	Рентгеноаморфная	10	96	78
400-Со-1	Анатаз	20	82	61
600-Со-1	99% анатаз, 1% рутил	39	77	59
800-Со-1	Рутил	1320	60	47
80-Со-5	Рентгеноаморфная	8.4	96	91
400-Со-5	Рентгеноаморфная, анатаз	7.1	89	82
600-Со-5	Анатаз, рутил, СоTiO <sub>3</sub>	13	76	70
800-Со-5	Рутил, СоTiO <sub>3</sub>	0.74	56	52
1150-Со-5	То же	0.24	54	49
80-Со-10	Рентгеноаморфная	8.7	100	96
400-Со-10	То же	10	92	89
600-Со-10	Анатаз, рутил, СоTiO <sub>3</sub>	55	81	77
800-Со-10	Рутил, СоTiO <sub>3</sub>	1160	68	65
1150-Со-10	То же	2720	62	58
80-Со-20	Рентгеноаморфная	8.9	95	90
400-Со-20	То же	11	87	84
600-Со-20	Анатаз, рутил, СоTiO <sub>3</sub>	74	82	77
800-Со-20	Рутил, СоTiO <sub>3</sub>	747	69	65
1150-Со-20	То же	2820	62	54
80-Со-40	Рентгеноаморфная	13	77	67
400-Со-40	То же	20	74	66
600-Со-40	Анатаз, рутил, СоTiO <sub>3</sub>	58	77	67
800-Со-40	Рутил, СоTiO <sub>3</sub>	211	76	65
1150-Со-40	То же	5640	62	56
80-Со-60	Рентгеноаморфная	9.1	69	57
400-Со-60	То же	15	66	54
600-Со-60	Анатаз, рутил, СоTiO <sub>3</sub>	73	58	51
800-Со-60	Рутил, СоTiO <sub>3</sub>	321	54	47
1150-Со-60	То же	9850	55	44

При этом максимальные значения ФКА демонстрируют мезопористые рентгеноаморфные и полифазные составы с наиболее развитой поверхностью, а минимальные – двухфазные, содержащие только рутил и метатитанат кобальта, характеризующие наименьшей удельной поверхностью и отсутствием мезопористости. Очевидно, что спектральную сенсibilизацию в длинноволновую область света нанокompозитов определяет Со в сочетании с фазовыми состояниями самого TiO<sub>2</sub>.

Концентрационные зависимости ФКА (рис.5) композитов, полученных при температурах до 600°C, носят экстремальный характер. Очевидно, что допирование в интервале 5÷20 мас. % Со способствует повышению степени ФКА относительно как менее, так и более допированных образцов. Достаточно высокие значения ФКА образцов, прокаленных при температурах около 600°C, указывают на возможность регенерации ФК термолизом органических соединений без потери фотокаталитических свойств.



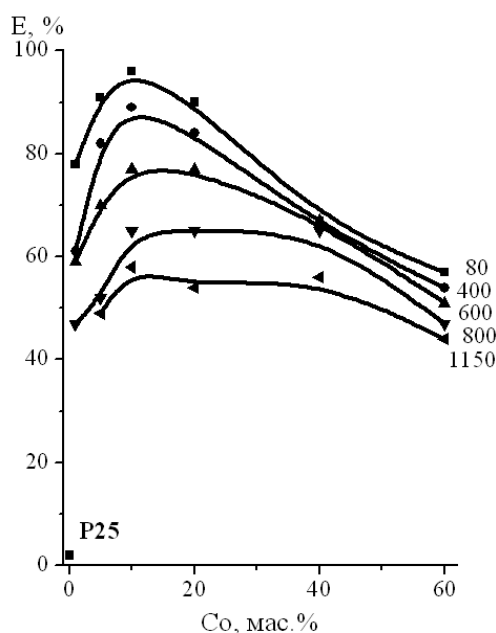


Рис.5. Изотермы зависимости ФКА ( $E$ , %) синтезированных композитов от содержания кобальта ( $Co$ , мас. %) (температура,  $^{\circ}C$  – числа в маркировке образцов на кривых)

Более детальное изучение связи состава и структуры синтезированных композитов со спектральным расширением их ФКА будет продолжено.

Таким образом, исследовано влияние условий синтеза на фазовые составы и текстурные свойства полифазных композитов на основе оксидов титана(IV) и кобальта(II), содержащих 0.5–60 мас. % Co.

Установлено, что ряд полученных материалов мезопорист, нанодисперсен и фотокаталитически активен в видимом диапазоне спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.

#### Литература

1. Фенезонов В.Б., Пармон В.Н. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных фотокатализаторов // Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. № 1. 120 с.
2. Jin Q., Fujishima M., Tada H. Visible-light-active iron oxide-modified anatase titanium(IV) dioxide // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, № 14. С. 6478-6483.
3. Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурькина А.Л. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1969. 456 с.
4. Пат. № 2435733 Рос. Федерация, МПК C01G 23/053, B82B 1/00, B01J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2010130409/05; заявл.20.07.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34.
5. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. Л.: Недра, 1974. 399 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

#### Сведения об авторах

##### **Седнева Татьяна Андревна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

##### **Беликов Максим Леонидович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belikov@chemy.kolasc.net.ru

##### **Локшин Эфрхим Пинхусович,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Sedneva Tatiana Andrejevna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sedneva@chemy.kolasc.net.ru

**Belikov Maksim Leonidovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belikov@chemy.kolasc.net.ru

**Lokshin Efroim Pinkhusovich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSc of the RAS, Apatity, Russia, lokshin@chemy.kolasc.net.ru

УДК 535:361:456.34.882

## **ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С НИЗКИМ ЭФФЕКТОМ ФОТОРЕФРАКЦИИ**

**Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин**

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

### **Аннотация**

Исследовано проявление вторичной структуры монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции в комбинационном (КРС) и фотоиндуцированном рассеянии света (ФИРС). Обнаружены наведенные лазерным излучением статические микроструктуры с показателем преломления, отличным от показателя преломления монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. Установлено, что вид картины ФИРС и ее асимметрия зависят от разности значений показателей преломления и соотношения энергий обыкновенного и необыкновенного лучей. Показано, что немонотонность в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре КРС исследованных кристаллов обусловлена постепенным отключением механизмов фоторефракции при повышении температуры, что приводит к уменьшению интенсивности лазерного излучения в кристалле. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  обнаружена область повышенного упорядочения структуры.

### **Ключевые слова:**

*монокристалл ниобата лития, вторичная структура, фоторефрактивные свойства.*

## **INFLUENCE OF SECONDARY STRUCTURE ON OPTICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC LITHIUM NIOBATE CRYSTALS WITH LOW PHOTOREFRACTION EFFECT**

**N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.T. Kalinnikov**

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

### **Abstract**

We have investigated the manifestations of secondary structure of single crystals of lithium niobate with low photorefraction effect in Raman and photoinduced light scattering (PILS). The induced by laser radiation static microstructure with a refractive index different from the one in the absence of photorefractive effect, was detected. It was found that the type of picture PILS and its asymmetry depend on the difference between the values of the refractive indices and the ratio of the energies of the ordinary and extraordinary rays. It is shown that the nonmonotonic temperature dependence of the line intensities in the Raman spectrum of the investigated crystals is due to the gradual shutdown mechanisms of photorefraction with temperature increase. It reduces the intensity of the laser radiation in a crystal. The region of increased structural order was detected in crystals of  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ .

### **Keywords:**

*single crystal of lithium niobate, the secondary structure, the photorefractive properties.*

Реальная структура нелинейно-оптических фоторефрактивных кристаллов, как правило, являющихся фазами переменного состава, чрезвычайно сложна, глубоко дефектна и существенно отличается от идеальной, определенной дифракционными методами исследования. При этом роль дефектов, индуцированных лазерным излучением, внутренней микро- и наноструктурированности кристаллического фоторефрактивного материала (вторичной структуры), как правило, является определяющей в формировании его нелинейно-оптических свойств. Один из наиболее важных современных нелинейно-оптических материалов – сегнетоэлектрический монокристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) [1, 2]. Ниобат лития – фаза переменного состава, что позволяет путем изменения состава управлять структурой, состоянием дефектности и физическими свойствами материалов. Высокая концентрация в нем дефектов с локализованными электронами обусловлена тем, что ниобат лития является конгруэнтно плавящейся промежуточной нестехиометрической фазой переменного состава, максимум

на кривых ликвидуса и солидуса которой оказывается сильно сглаженным, что свидетельствует о диссоциации соединения в твердом и жидком состоянии [2]. Информация о вторичной структуре и фоторефрактивных свойствах кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава важна для решения технологических задач по созданию материалов для генерации и преобразования частоты лазерного и широкополосного излучения, а также материалов с субмикронными периодическими доменами, перспективными для создания активных лазерных сред. При этом комплексные исследования, направленные на оптимизацию фоторефрактивных свойств путем варьирования состава и структурных особенностей исходных компонентов, шихты и монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , наиболее актуальны для целенаправленного создания материалов с заданными характеристиками. Исследования последних лет указывают на то, что возможно создание оптических материалов высокого качества на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с очень низким эффектом фоторефракции. При этом особую роль в формировании физических характеристик и структурной однородности оптических материалов играют собственные и примесные дефекты, микро- и наноструктуры с локализованными электронами (собственная вторичная структура), а также дефекты, наведенные лазерным излучением.

В данной работе представлены результаты исследований вторичной структуры монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава с низким эффектом фоторефракции методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), электронной спектроскопии, ФИРС, лазерной коноскопии. Цель исследований – экспериментальное обнаружение и выяснение роли различного рода дефектов и особенностей структуры в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  разного состава в формировании их фоторефрактивных свойств, структурной и оптической однородности. При этом особое внимание обращено на дефекты, наведенные лазерным излучением, определяющие деструкцию лазерного луча в кристалле и качество преобразования кристаллом электромагнитного излучения, а также на особенности упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке, определяющей сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства материала.

Получены и исследованы монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  следующих составов: номинально чистый конгруэнтный ( $R=0.946$ ) кристалл –  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Номинально чистые стехиометрические ( $R=1$ ) кристаллы, выращенные из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ) и из расплава конгруэнтного состава с добавлением 6 вес. % флюса  $\text{K}_2\text{O}$  –  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}\text{K}_2\text{O}$ . Конгруэнтные кристаллы, легированные «нефоторефрактивными» катионами:  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.51 \text{ вес. \%})$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.078)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.03)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.52)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.62)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.12)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.46)$ . Конгруэнтный кристалл, легированный «фоторефрактивными» катионами  $\text{Cu}$  –  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ вес. \%})$ . Конгруэнтные кристаллы с двойным легированием «фоторефрактивными» ( $\text{Cu}$ ) и «нефоторефрактивными» ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ta}^{5+}$ ) катионами:  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.039)\text{:Gd}(0.075 \text{ вес. \%})$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.23)\text{:Mg}(0.75)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Ta}(1.13)\text{:Mg}(0.011)$ ;  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.24)\text{:Mg}(0.63)$ . Конгруэнтные кристаллы с двойным легированием «нефоторефрактивными» ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и «фоторефрактивными» ( $\text{Fe}$ ) катионами:  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.86)\text{:Fe}(0.0036 \text{ вес. \%})$ . Легирующие примеси вводились как непосредственно в расплав, так и применялся метод гомогенного легирования прекурсоров на стадии синтеза  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Кристаллы выращивались на установке Кристалл-2. Номинально чистые и легированные кристаллы выращивались из расплава конгруэнтного состава ( $R=0.946$ ). Конгруэнтные кристаллы с двойным легированием  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.86)\text{:Fe}^{3+}(0.0036 \text{ вес. \%})$  выращены из шихты, полученной с использованием прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Fe}$  на стадии экстракционного выделения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Установлено, что исследованные образцы монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  подразделяются на три группы в зависимости от вида картины ФИРС. Для кристаллов первой группы:  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.51 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(0.078 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}(0.0036)\text{:Mg}(0.86 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Gd}(0.2)\text{:Mg}(0.75 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Ta}(1.13)\text{:Mg}(0.011 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.03 \text{ вес. \%})$  индикатриса ФИРС не раскрывается даже при мощности возбуждающего излучения 160 мВт. В то же время для кристаллов второй группы:  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:B}(0.12 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.52 \text{ вес. \%})$ ,  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}(0.62 \text{ вес. \%})$  индикатриса рассеяния раскрывается в течение ~60 с с момента облучения кристалла лазерным излучением, а для кристаллов третьей группы:  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.46 \text{ вес. \%})$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.24)\text{:Mg}(0.63 \text{ вес. \%})$  – на порядок быстрее, в первые секунды с момента облучения. Это потенциально ставит кристаллы  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.46 \text{ вес. \%})$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Y}(0.24)\text{:Mg}(0.63 \text{ вес. \%})$  в ряд перспективных материалов для электрооптических модуляторов и затворов. При этом край оптического пропускания кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  первой и третьей группы характеризуется наиболее крутым подъемом по сравнению с другими кристаллами, что свидетельствует о высокой однородности состава по объему (рис. 1а).

В кристаллах  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  и др. по спектрам КРС обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. При этом ширины линий в спектре КРС меньше, чем в спектре кристалла конгруэнтного состава и приближаются к ширинам линий в спектре стехиометрического кристалла (рис. 1б), а кристаллы имеют более высокое оптическое качество и большую стойкость к оптическому повреждению.

Область повышенного упорядочения структуры может реализоваться вследствие того, что малые количества катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др., вытесняя дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , упорядочивают чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям  $\text{Li}^+$ . Таким образом, эти катионы могут быть эффективными и тонкими регуляторами количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , ответственными за эффект фоторефракции, в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и регуляторами его оптического качества, что имеет важное значение для промышленного выращивания оптически совершенных кристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции. При этом технологические режимы выращивания таких кристаллов практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов, хорошо отработанных в промышленности.

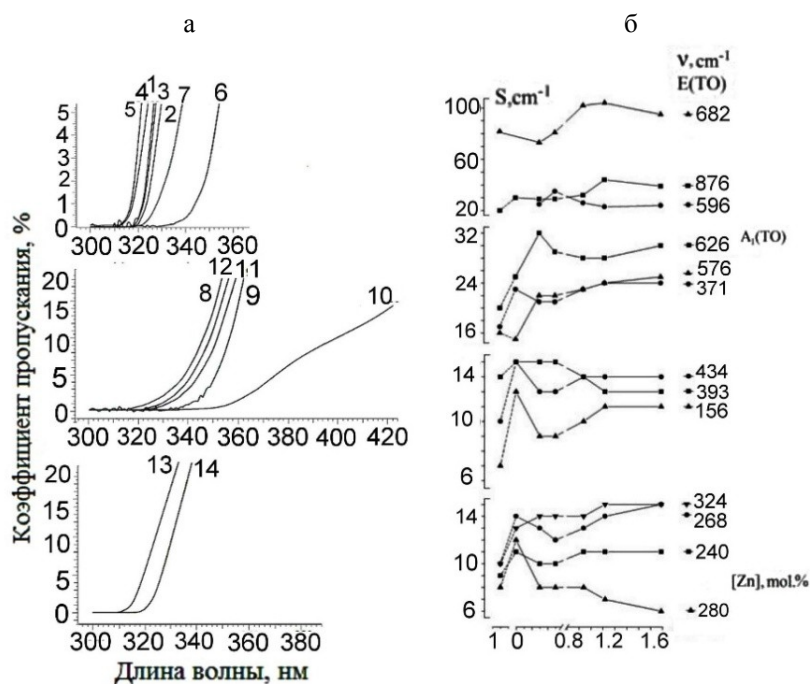


Рис.1. Край оптического пропускания кристаллов ниобата лития (а). Первая группа: 1 –  $\text{LiNbO}_3$ <sub>зконг.</sub>; 2 –  $\text{LiNbO}_3$ :Gd(0.51 вес. %); 3 –  $\text{LiNbO}_3$ :Mg(0.078 вес. %); 4 –  $\text{LiNbO}_3$ :Fe(0.0036):Mg(0.09 вес. %); 5 –  $\text{LiNbO}_3$ :Gd(0.23):Mg(0.75 вес. %); 6 –  $\text{LiNbO}_3$ :Ta(1.13):Mg(0.011 вес. %); 7 –  $\text{LiNbO}_3$ :Zn (0.03 вес. %). Вторая группа: 8 –  $\text{LiNbO}_3$ <sub>зстех.</sub>; 9 –  $\text{LiNbO}_3$ :B(0.12 вес. %); 10 –  $\text{LiNbO}_3$ :Cu(0.015 вес. %); 11 –  $\text{LiNbO}_3$ :Zn(0.52 вес. %); 12 –  $\text{LiNbO}_3$ :Zn(0.62 вес. %). Третья группа: 13 –  $\text{LiNbO}_3$ :Y(0.46 вес. %); 14 –  $\text{LiNbO}_3$ :Y(0.24):Mg(0.63 вес. %). Зависимость ширины линий в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :Zn от концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  (б). Пунктиром обозначено изменение ширины линий при переходе от кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>зстех.</sub> (1) к кристаллу  $\text{LiNbO}_3$ <sub>зконг.</sub> (0)

При освещении стехиометрического кристалла  $\text{LiNbO}_3$  лазерным излучением видимого диапазона в освещенной области вне лазерного трека в кристалле нами обнаружены наведенные лазерным излучением статические микро- и макроструктуры с физическими параметрами, отличными от соответствующих параметров монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции [3]. Подобные лазерно-наведенные дефекты (микро- и наноструктуры) отсутствуют при освещении кристалла лазерным излучением в ближней ИК-области вследствие отсутствия эффекта фоторефракции. Образование в кристалле микро- и наноструктур, индуцированных лазерным излучением, вносит дополнительное разупорядочение в структуру кристалла и дополнительный (к вкладу, обусловленному беспорядком в расположении структурных единиц кристаллической решетки) вклад в уширение линий в спектре КРС. Это приводит к тому, что ширины некоторых линий при возбуждении спектров в видимой области больше, чем при возбуждении спектров в ближней инфракрасной области. При этом при освещении кристалла лазерным излучением видимого диапазона в кристалле сначала формируются локальные флуктуирующие микро- и наноструктурные дефекты с физическими параметрами, отличными от соответствующих параметров монокристалла в отсутствие эффекта фоторефракции [3]. При повышении интенсивности облучения или со временем таких дефектов становится все больше и они превращаются в статические микро- и макрообразования, которые в дальнейшем трансформируются в сплошной лазерный трек. В монокристалле стехиометрического состава обнаружена периодическая структура лазерного луча вдоль направления его распространения (рис.2), происхождение которой пока неясно

Прямым следствием эффекта фоторефракции является фотоиндуцированное рассеяние света, возникающее в сегнетоэлектрическом кристалле на пространственных микродефектах со статическим или флуктуирующим показателем преломления, наведенных лазерным излучением. ФИРС интерферирует с накачкой, обуславливает сильную деструкцию лазерного излучения и является мешающим фактором для голографии, генерации и преобразования излучения кристаллом. ФИРС является инерционным процессом, параметры которого существенно определяются структурными особенностями кристалла. Нами установлено, что асимметрия картины ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава обусловлена преимущественно двулучепреломлением возбуждающего лазерного излучения при распространении его перпендикулярно полярной оси кристалла [4]. На рис.3 показана динамика развития во времени картины ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ :B (0.12 вес. %).

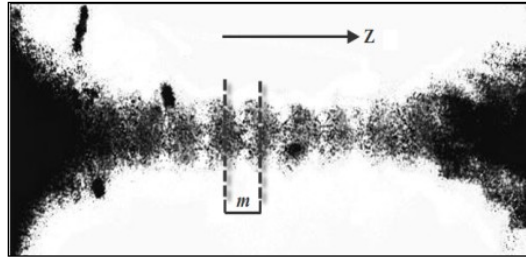


Рис.2. Периодическая структура лазерного луча в монокристалле ниобата лития стехиометрического состава. Лазерный луч направлен вдоль полярной оси ( $\lambda=514.5$  нм,  $m\approx 0.33$  мм)

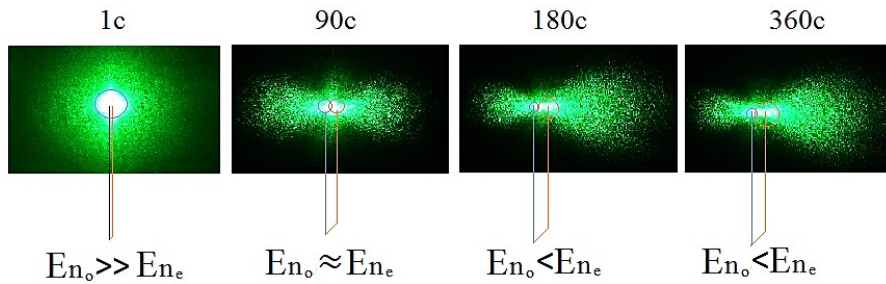


Рис.3. Динамика развития во времени картины ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.12 вес. %)

Вид картины ФИРС и ее асимметрия зависят от разности значений показателей преломления  $\Delta n = n_o - n_e$  и соотношения энергий  $E$  обыкновенного ( $n_o$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) лучей. Если  $E_{n_o} \gg E_{n_e}$ , то картина ФИРС представляет собой трехслойное круглое пятно. При равенстве энергий  $E_{n_o} \approx E_{n_e}$  картина имеет вид симметричной восьмерки. При  $E_{n_o} < E_{n_e}$  восьмерка является асимметричной. При этом ее больший «лепесток», как и отклонение необыкновенного луча, направлен в положительном направлении полярной оси кристалла. Форма картины ФИРС в виде асимметричной восьмерки является, очевидно, конечной стадией развития спекл-структуры для фоторефрактивных кристаллов ниобата лития. Асимметрии спектра КРС в эквивалентных поляризационных геометриях рассеяния соответствует асимметрия центрального пятна картины ФИРС, которая возрастает с ее увеличением, т.е. с возрастанием интенсивности двулучепреломления и эффекта фоторефракции в кристалле. При этом преобладающий вклад в асимметрию в КРС вносят особенности первого (центрального) слоя индикатрисы ФИРС (собственно особенности лазерного пятна), а в асимметрию индикатрисы ФИРС – третий слой. Асимметрия лазерного пятна в силу релаксационных явлений всегда отличается от асимметрии третьего слоя спекл-картины ФИРС.

Подробные исследования спектров КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг. показывают, что в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ стех наблюдаются только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. В спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг., помимо линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, разрешенных правилами отбора для пространственной группы ( $C_{3v}^6$  ( $R3c$ ),  $Z=2$ ), наблюдается ряд малоинтенсивных «лишних» линий. Их интенсивность существенно (на два порядка) меньше. Частоты «лишних» линий не совпадают с частотами линий, соответствующих фундаментальным колебаниям. Причины проявления «лишних» линий в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  являются предметом дискуссий. Параметры «лишних» линий чрезвычайно чувствительны к изменению упорядочения структурных единиц и особенностей вторичной структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  [1, 2] «Лишние» линии наблюдаются в геометриях рассеяния, где проявляются полностью симметричные колебания катионов – колебания симметрии  $A_1(TO)$  вдоль полярной оси кристалла. Этот факт указывает на существенную роль упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристалла  $\text{LiNbO}_3$  в формировании особенностей его колебательного спектра и имеет важное значение, поскольку это упорядочение формирует спонтанную поляризацию, следовательно, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что частоты и ширины всех линий спектра КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг. (как «фундаментальных», так и «лишних») в диапазоне 100–440 К линейно зависят от температуры. Экспоненциальной зависимости ширины линий, характерной для активационного механизма не обнаружено. Но обнаружено, что ширина линии  $2A_1(TO)$ , отвечающей колебаниям ионов  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси, гораздо менее существенно зависит от температуры, чем ширина линии  $1A_1(TO)$ , отвечающей колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$  вдоль полярной оси. Этот факт свидетельствует о существенно большем ангармонизме колебаний ионов  $\text{Nb}^{5+}$  вдоль полярной оси по сравнению с колебаниями ионов  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси. Возможно, что в ангармонизм колебаний  $1A_1(TO)$  заметный вклад вносят ионы

$O^{2-}$ , характеризующиеся ангармоническим потенциалом, колебания которых, согласно расчетам из первых принципов (*ab initio*), существенно смешаны с колебаниями ионов  $Nb^{5+}$ . Интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, немонотонно зависят от температуры. В то же время температурная зависимость интенсивности «лишних» линий строго линейна. Немонотонность в температурной зависимости интенсивностей линий в спектре кристаллов  $LiNbO_{3\text{конг}}$  и  $LiNbO_{3\text{стех}}$  может быть обусловлена как наличием в структуре кристалла кластеров и микроструктур, так и особенностями проявления фоторефрактивного эффекта в этих кристаллах. При низких температурах эффект фоторефракции максимален, но при повышении температуры постепенно начинают отключаться механизмы фоторефракции, что приводит к уменьшению интенсивности лазерного излучения. Следствием этого является возрастание энергии, идущей на возбуждение колебаний кристаллической решетки. Как результат, интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, начинает расти, а интенсивность ФИРС, наоборот, уменьшаться.

Таким образом, комплексные исследования методами ФИРС и спектроскопии КРС могут дать надежную информацию об особенностях вторичной структуры и оптическом качестве фоторефрактивных монокристаллов, о перераспределении энергии между возбуждающим и рассеянным излучением в кристалле, между обычным и необычным лучами.

### Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. М.: Наука, 2003. 250 с.
2. Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalate single crystals // *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides*. USA: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31-168.
3. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Микроструктурные дефекты и проявление эффекта фоторефракции в сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития // ДАН. 2011. Т. 441, № 2. С. 209-213.
4. Проявление двулучепреломления в кристалле ниобата лития в фоторефрактивном и комбинационном рассеянии света / Н.В. Сидоров, А.А. Крук, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // ДАН. 2014. Т. 459, № 1. С. 58-61.

### Сведения об авторах

#### Сидоров Николай Васильевич,

д.ф.-м., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [sidorov@shcemy.kolasc.net.ru](mailto:sidorov@shcemy.kolasc.net.ru)

#### Палатников Михаил Николаевич,

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, [palat\\_mn@chemy.kolasc.net.ru](mailto:palat_mn@chemy.kolasc.net.ru)

#### Sidorov Nikolai Vasilyevich,

Dr. Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [sidorov@shcemy.kolasc.net.ru](mailto:sidorov@shcemy.kolasc.net.ru)

#### Palatnikov Mikhail Nikolayevich,

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [palat\\_mn@chemy.kolasc.net.ru](mailto:palat_mn@chemy.kolasc.net.ru)

УДК: 661.635.41; 539.422.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

**В.М. Скачков, Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов**

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

### Аннотация

Целью работы является получение высокопрочных композиционных материалов на основе ГАП. Основное внимание уделяется исследованию взаимосвязи между составом, способом получения, микроструктурой и механическими свойствами материала.

### Ключевые слова:

*биоматериалы, гидроксиапатит, композиты, механические свойства, микротвердость.*

# STUDY OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE

V.M. Skachkov, E.A. Bogdanova, N.A. Sabirzyanov

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

The aim of this work is to obtain high-strength composite materials based on the hydroxyapatite. It focuses on the investigation of interrelationship among composition, production method, microstructure and mechanical properties of the material.

## Keywords:

*biomaterials, hydroxyapatite, mechanical characteristics, microhardness.*

Разработка материалов, предназначенных для реконструкции костных тканей, является одной из актуальных проблем науки о материалах. Оптимальная биологическая совместимость имплантируемого материала обеспечивается его сходством по своим физико-химическим и структурно-морфологическим характеристикам с замещаемыми им структурами [1]. Такими материалами, активно применяемыми в настоящее время для заполнения костных дефектов и восстановления костной ткани, являются материалы на основе ортофосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГАП). Однако их использование в качестве материала для имплантатов, несущих механические нагрузки, часто невозможно из-за недостаточности прочностных характеристик и трещиностойкости [2].

Высокопрочное состояние может быть достигнуто за счет перехода к наноструктурным материалам, где большая доля и особое состояние границ зерен и их малый размер способствуют высокой твердости, прочности и устойчивости к воздействию высоких температур [3-5]. В связи с этим для получения композиционных материалов был использован наноразмерный ГАП, полученный осаждением из растворов [6].

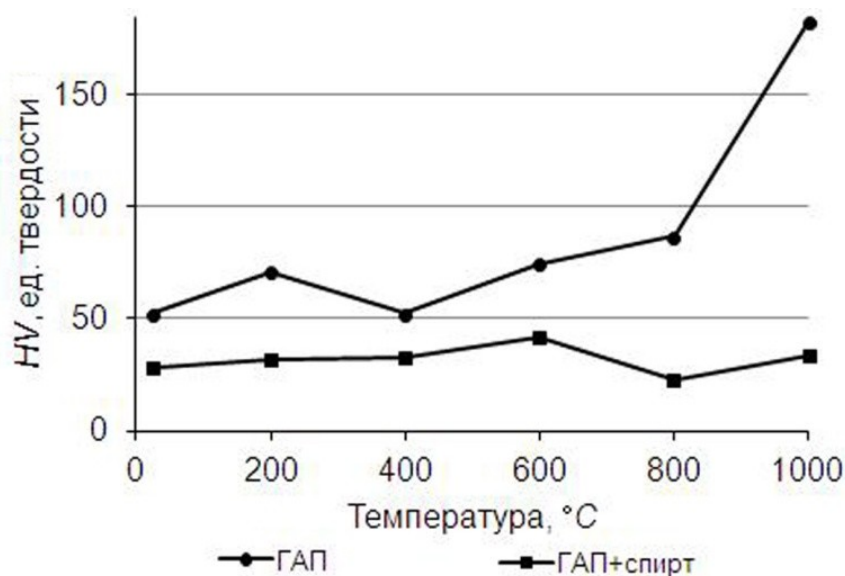
Прочностные характеристики могут быть также повышены посредством армирования ГАП дисперсными частицами неорганических соединений. Как правило, дисперсно-упрочненные материалы изготавливают по керамической технологии, включающей операцию высокотемпературной термической обработки для спекания порошков. Температура спекания ГАП составляет 1150-1250°C, однако ГАП, полученный осаждением из растворов, частично разлагается с образованием  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – трикальцийфосфата (ТКФ) уже при 800°C [2, 7, 8]. Присутствие ТКФ в ГАП увеличивает его склонность к биодеградации и способствует медленному росту трещин. Введение инородных материалов в керамику ГАП может также способствовать разложению ГАП с образованием ТКФ и, кроме того, может привести к уменьшению биосовместимости композита [2], что указывает на необходимость исследования особенностей химического взаимодействия ГАП с армирующей добавкой при термической обработке, ее влияние на структуру и свойства материала.

В направлении получения материалов с улучшенными механическими свойствами и биоактивностью авторами были проведены работы по получению высокопрочных композиционных материалов на основе ГАП, обладающих комплексом физико-химических свойств, способных обеспечить надежное и продолжительное функционирование биоматериала в организме.

Целью данной работы было исследование возможности получения материала с оптимальными эксплуатационными характеристиками за счет механосинтеза кристаллического ГАП с армирующей добавкой ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) и оценка влияния упрочняющего компонента на состав, микроструктуру и механические свойства материала в широком интервале температур 25-1000°C.

Порошки ГАП и упрочняющего компонента (10 и 20% для каждого состава) были активированы механохимическим методом с использованием планетарной шаровой мельницы. Наряду с чистым ГАП, использовали его смесь с этиловым спиртом. Осуществлены основные этапы получения керамики: подготовка порошка; формование заготовок – таблеток (сухое прессование, прессование со спиртом); температурная обработка. Для формования таблеток использовали ручной гидравлический пресс и цилиндрическую стальную пресс-форму. Таблетки диаметром 10 мм и массой 0.44-1.0 г прессовали без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа. Образцы отжигали на воздухе в муфельной печи Nabertherm L 9/11 при скорости нагрева 10°/мин. Усадку образцов при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм. Измерение микротвердости образцов по методу Виккерса производили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с.

В результате исследований установлено, что в целом микротвердость поверхности образцов была однородной. Зависимость твердости от температуры для чистого ГАП имеет минимум при 400°C, вероятно, связанный с изменением степени порядка в кристаллах из-за потери решеточной воды и некоторого количества карбонат-ионов. С ростом температуры микротвердость монотонно возрастает за счет повышения степени кристалличности и плотности материала. Добавление спирта при формовании таблеток ГАП отрицательно сказывается на его прочностных характеристиках. Термическая обработка (200-1000°C), несмотря на значительную усадку образца, не приводит к уплотнению материала, а величина микротвердости незначительно превышает начальное значение (рис.).



*Изменение микротвердости ГАП в зависимости от температуры*

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение армирующей добавки оказывает существенное влияние на прочностные характеристики ГАП и позволяет повысить микротвердость материала в ~1.5-2 раза. Зависимость микротвердости имеет ярко выраженный максимум, температура которого зависит от состава образца. Увеличение содержания армирующей добавки в составе материала до 20 мас. % приводит к уплотнению материала уже при 600°C, тогда как образцы с содержанием добавки 10 мас. % достигают максимального значения микротвердости при 800°C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению микротвердости, что обусловлено ростом размера зерен.

В настоящее время проводятся исследования поверхностных характеристик материала (автоматический анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t) и морфологических особенностей структуры (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6390 LA, коэффициент увеличения от x5 до x300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ) в зависимости от состава образца и температуры спекания. Для изучения взаимодействия в системах (ГАП–CaF<sub>2</sub>; ГАП–SiO<sub>2</sub>; ГАП–TiO<sub>2</sub>; ГАП–ZrO<sub>2</sub>) при высоких температурах наряду с рентгенофазовым анализом (STADI-P STOE; Shimadzu XRD 700) проводятся термографические исследования (Thermoscan-2; TG-DTA-92 Setaram, при скорости нагрева 10К/мин в тонкостенных корундовых тиглях на навесках около 5 мг до 1573К в воздушной среде), позволяющие установить связь между пиками на термограммах и природой фаз, образующихся в композитах.

На основании данных, полученных при изучении взаимосвязи между составом, способом получения, микроструктурой и механическими свойствами композитов, будут подобраны оптимальные технологические параметры создания биоматериалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

#### **Литература**

1. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. Саратов: СГТУ, 2006. 254 с.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 205 с.
3. Получение пористой прочной керамики из наногидроксиапатита / Д.Ю. Труфанов, А.В. Номоев, М.Д. Буянтуев, Д.Ж. Базарова, Д. Сангаа, С.П. Бардаханов // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2008. Т. 3, вып. 4. С. 40-46.
4. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч.IV. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 2-10.
5. Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // Mater. Sci. Eng. 2007. Vol. 27. P. 441-449.
6. Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A. Synthesis and study of nanosized biomaterials based on hydroxyapatite // Наносистемы: физика, химия, математика. 2014. Т. 5, № 4. С. 590-596.
7. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного ГАП // Материаловедение. 2014. № 10. С. 53-56.
8. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП // Материаловедение. 2015. № 1. С. 52-56.



## *Сведения об авторах*

**Скачков Владимир Михайлович,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, vms@weburg.me

**Богданова Екатерина Анатольевна,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, chemi4@rambler.ru

**Сабирзянов Наиль Аделевич,**

д.т.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, sabirzyanov@ihim.uran.ru

**Skachkov Vladimir Mikhailovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

vms@weburg.me

**Bogdanova Ekaterina Anatolevna,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

chemi4@rambler.ru

**Sabirzyanov Nail Adelevich,**

Dr. Sc. (Engineering), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia,

sabirzyanov@ihim.uran.ru

УДК 546.62:541.8:541.16

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ РЗЭ**

***Н.И. Стеблевская, М.А. Медков***

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

### **Аннотация**

Из экстракционных систем методом пиролиза получены наноразмерные композиты на основе оксидов железа, марганца, висмута, европия, тербия, ниобия, тантала как в виде объемных образцов, так и тонких покрытий на диэлектрических подложках. Изучены состав, морфология и свойства синтезированных наноразмерных материалов.

### **Ключевые слова:**

*экстракционно-пиролитический метод, оксиды, редкоземельные элементы, наноразмерные композиты, многослойные покрытия.*

## **FUNCTIONAL MATERIALS AND COATINGS BASED ON THE RARE-EARTH**

***N.I. Steblevskaya, M.A. Medkov***

*Institute of Chemistry of the Far-East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia*

### **Abstract**

Nanosize composites based on iron, manganese, bismuth, europium, terbium, niobium, tantalum oxides as both bulk samples and thin coatings on dielectric supports, have been obtained by pyrolysis method. The composition, morphology, and properties of the synthesized nanosize materials, were studied.

### **Keywords:**

*extraction-pyrolytic method, oxides, rare-earth, nanosize composites, many-layered coatings.*

Функциональные материалы на основе оксидов РЗЭ и смешанных оксидов редкоземельных, переходных, благородных и неполовых металлов, находят применение в качестве адгезионно-защитных покрытий, оптических процессоров, волноводов, рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, мультиферроиков, катализаторов, акустооптических, запоминающих и считывающих устройств [1-4]. Одним из важных направлений современных исследований в области синтеза нанотубулярных оксидов и материалов на их основе является разработка и совершенствование конкретных методик их получения. Выбор методов синтеза таких материалов в виде тонких пленок или наноразмерных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. Процесс накопления такого экспериментального материала позволит выявить общие закономерности образования определенных наноструктур и выявить наиболее эффективные методы их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы

«мягкой химии» или растворные методы, например экстракционно-пиролитический [5, 6]. В последнем случае возможно получение различных форм простых и сложных по составу оксидов на основе РЗЭ, в том числе наноразмерных, как в виде порошков, так и тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности получения оксидных наноконкомпозитов на основе РЗЭ низкотемпературным пиролизом экстрактов на базе экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами и исследованию свойств сложнооксидных потенциальных функциональных материалов.

Экспериментальные исследования оптимальных концентраций экстрагентов в исходной органической фазе и составов водных растворов показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза функциональных материалов на основе смешанных оксидов с РЗЭ методом пиролиза успешно может использоваться экстракция металлов нейтральными и анионообменными экстрагентами из водных хлоридных или нитратных растворов. Для получения насыщенных по металлу органических фаз экстракцию проводили смешанными растворами экстрагентов в органическом растворителе. Водные растворы металлов контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Органическую фазу, содержащую металлы отделяли, смешивали и отгоняли растворитель при температуре 30-60°C, полученный прекурсор подвергали пиролизу при температуре 700°C в муфельной печи. Для синтеза наноконкомпозитов на основе смешанных оксидов РЗЭ с оксидами других металлов перед отгонкой растворителя смешивали соответствующие насыщенные экстракты металлов в требуемых соотношениях, далее поступали, как описано выше. Для получения прекурсоров наноразмерных покрытий функциональных материалов на различных подложках насыщенные экстракты соответствующих металлов наносили на подложки, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50-70°C. После удаления растворителя полученные прекурсоры подвергали пиролизу при температуре 700°C.

Образцы наноконкомпозитов на основе РЗЭ и смешанных наноконкомпозитов с другими металлами после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100-500 нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц наноконкомпозитов по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) составляют 5-50 нм.

Экстракционно-пиролитическим методом были получены образцы наноразмерных сложнооксидных наноконкомпозитов европия и железа, европия и висмута, тербия и висмута, железа и висмута, которые методом рентгенофазового анализа были идентифицированы соответственно как  $\text{EuFeO}_3$ ,  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiEuO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.775}\text{Eu}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ ,  $\text{BiTbO}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ . На рис.1а приведена микрофотография образца наноразмерного  $\text{EuFeO}_3$ . Преимущества экстракционно-пиролитического метода наиболее полно проявляются при получении наноразмерных пленок и покрытий материалов различного функционального назначения. Получены покрытия мультиферроика  $\text{EuFeO}_3$  на подложке  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , сформированной плазменно-электролитическим методом, на кварцевом стекле и аморфной двуокиси кремния (рис.1б). Изучены люминесцентные свойства композита  $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Ферриты европия  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{EuFeO}_3$  относятся к ферромагнитным полупроводниковым материалам оксидной группы [3]. Зависимости полной ( $I_s$ ) и остаточной ( $I_{rs}$ ) намагниченностей, полученных экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{EuFeO}_3$ , указывают на проявление зависимости от состава магнитных свойств. Для первого соединения наблюдается практически линейная зависимость полной намагниченности от величины постоянного магнитного поля, но поведение остаточной намагниченности указывает на проявление ферромагнитных свойств. Такое поведение полной и остаточной намагниченностей является характерным для нанокристаллических ферромагнитных структур и аморфных магнитных материалов. Магнито жесткое соединение  $\text{EuFeO}_3$  имеет температуру блокировки, сопоставимую или превышающую 300 К, т.е. проявляют ферромагнитные свойства уже при комнатной температуре с достаточно высоким значением коэрцитивной силы. Максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре (300 К) достигает 2068 Э, а полная намагниченность ~0.35 э.м.е./г. Это свидетельствует о возможности использования экстракционно-пиролитического метода для получения перспективных потенциальных магнитных материалов.

Исследованы магнитные характеристики двух образцов феррита европия  $\text{EuFeO}_3$ , полученных различными способами: совместным гидролизом солей – хлоридов европия и железа – с последующим прокаливанием при 700°C и диспергированием в этиловом спирте и экстракционно-пиролитическим методом. По данным АСМ, размер частиц образца, полученного в первом случае, составляет ~3 мкм (№ 1), во втором – 10-20 нм (№ 2). Наличие петли гистерезиса и высокие значения коэрцитивной силы при 300 К позволяют отнести образец № 1  $\text{EuFeO}_3$  к магнито жестким материалам ( $H_c > 126$  Э). Сужение петли гистерезиса в центральной части, а также некоторое ее смещение свидетельствуют о конкуренции между антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействием. Образец феррита европия  $\text{EuFeO}_3$  № 2, полученный экстракционно-пиролитическим методом, может быть так же, как и образец  $\text{EuFeO}_3$  № 1, отнесен к магнито жестким материалам при температуре 300 К. Однако в соединении № 2 уменьшение температуры приводит к достаточно резкому уменьшению намагниченности коэрцитивной силы. Такое температурное поведение намагниченности может свидетельствовать о том, что ниже 230 К соединение обладает слабым ферромагнетизмом. Таким образом, в данном случае закономерно прослеживается влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита  $\text{EuFeO}_3$ .

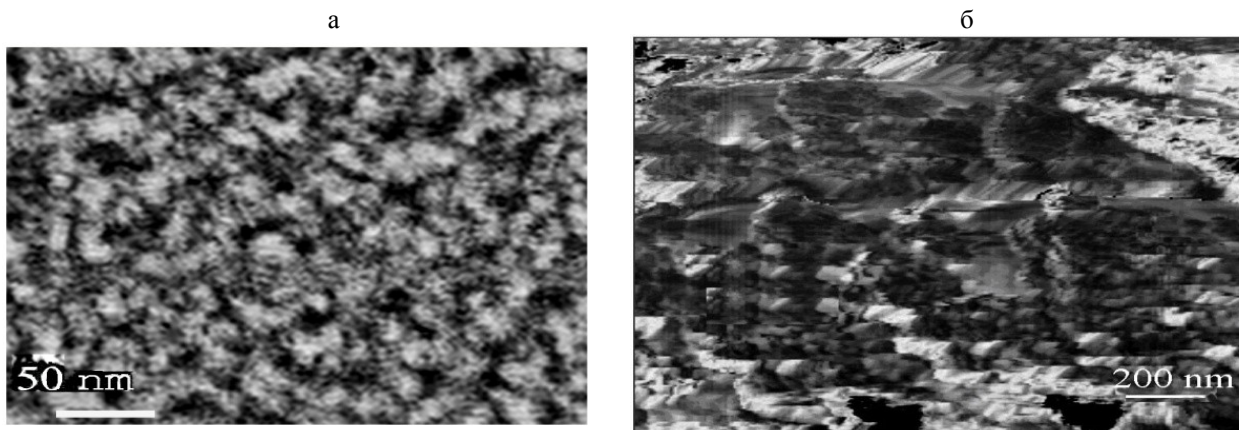


Рис.1. Микрофотография образца  $\text{EuFeO}_3$  (а) и  $\text{SiO}_2$  с покрытием  $\text{EuFeO}_3$  (б)

Получены сложноксидные наноконпозиты марганца и тербия  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , в том числе допированные калием и серебром. Изучение магнитных характеристик манганита тербия  $\text{TbMnO}_3$  показало, что соединение  $\text{TbMnO}_3$  при температуре 300 К является парамагнетиком. Температурное исследование намагниченности в поле 3000 Э выявило, что в области температур 45–35 К  $\text{TbMnO}_3$  переходит в другое магнитное состояние. Это состояние характеризуется большим значением полной намагниченности и коэрцитивной силы, равной 320 Э. Допированный серебром образец  $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  при комнатной температуре проявляет парамагнитные свойства (рис.2-2, кривая б). При температуре 40-45 К (рис.2-1) исследуемое соединение переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Величина коэрцитивной силы при температуре 10 К (рис.2-2, кривая а) составляет 715 Э. При дальнейшем понижении температуры до 4 К в исследуемом образце  $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  наблюдается фазовый переход ФМ – АФМ из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (рис.2-1). Смещение петли гистерезиса при изменении температуры (рис.2-3, кривые а и б) также свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферромагнетик – антиферромагнетик.

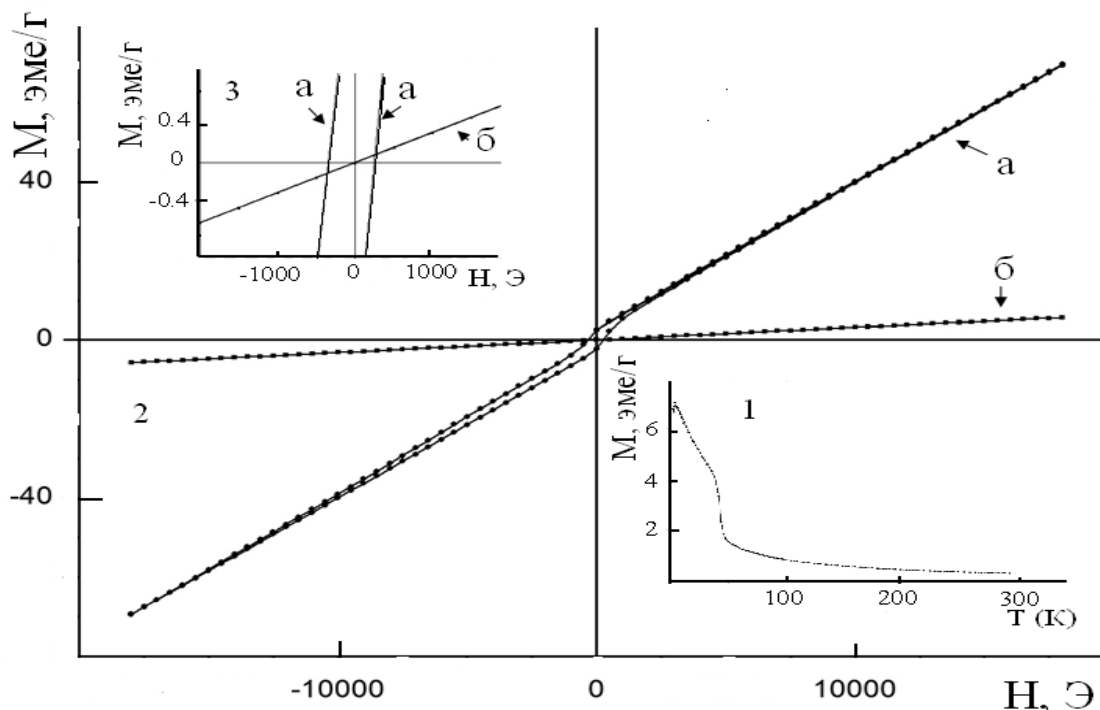


Рис.2. Зависимость намагниченности образца  $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  от температуры в поле 3000 Э (1) и напряженности магнитного поля (2, 3) при 10 (а) и 300 К (б)

Экстракционно-пиролитическим методом синтезированы индивидуальные, по данным рентгенофазового анализа, манганиты  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0.1, 0.15, 0.185$ . Для определения температурной зависимости намагниченности образца манганита  $\text{LaMnO}_3$  проводили два типа измерений в режимах ZFC и FC. Данные кривые имеют характерный вид для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства. Кроме того,

такое поведение кривых намагниченности в режимах ZFC и FC позволяет говорить о том, что образец манганита  $\text{LaMnO}_3$ , полученный низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом, состоит из наночастиц или их ансамблей. Для образца манганита  $\text{LaMnO}_3$  максимум на кривой ZFC, отвечающий за температуру блокировки, наблюдается при 20 К. После достижения  $T_b$  намагниченность уменьшается с увеличением температуры. По сути дела, максимум, наблюдаемый на кривой ZFC, является суммой узких максимумов для частиц различных размеров. Наибольший вклад вносят частицы, составляющие большую объемную долю. Согласно температурным зависимостям намагниченности, полученным в диапазоне температур 2-300 К, все соединения  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  являются ферромагнитными с температурой Кюри выше 300 К. Образцы манганита  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  с содержанием калия 0.1 и 0.15 имеют примерно одинаковый вид температурных зависимостей намагниченности. У образца  $\text{La}_{0.815}\text{K}_{0.185}\text{MnO}_3$  проявляются при равных условиях более высокие значения намагниченности.

Низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов получены нанодисперсные люминофоры на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ красного и зеленого свечения. Люминесцентные характеристики нанокомпозигов оценены по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К [7, 8]. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции наноразмерного образца окисульфида европия без соактиваторов наблюдается интенсивная узкая полоса ( $\lambda_{\text{max}}=250$  нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Eu}^{3+}$ . В длинноволновой области ( $\lambda_{\text{em}}=615$  нм) в интервале длин волн 400–500 нм присутствуют полосы, относящиеся к переходам, обусловленным наличием сульфидной серы, и малоинтенсивные полосы, соответствующие внутриконфигурационным  $f-f$  переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ . В спектре люминесценции образца ( $\lambda_{\text{exit}}=250$  нм) наблюдается голубая люминесценция, обусловленная присутствием сульфидной серы, и красная люминесценция иона европия  $\text{Eu}^{3+}$ . Однако в отсутствие соактиваторов интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  невелика. Следует заметить, что интенсивность свечения и характер спектров люминесценции образцов, полученных в интервале температур пиролиза от 550 до 700°C, существенно не меняется. Исключение составляет только люминофор, полученный при более низкой температуре – 400°C (рис.3, кривая 1). Литературные данные и проведенные ранее исследования [5, 6] позволяют объяснить это образованием наночастиц минимального размера.

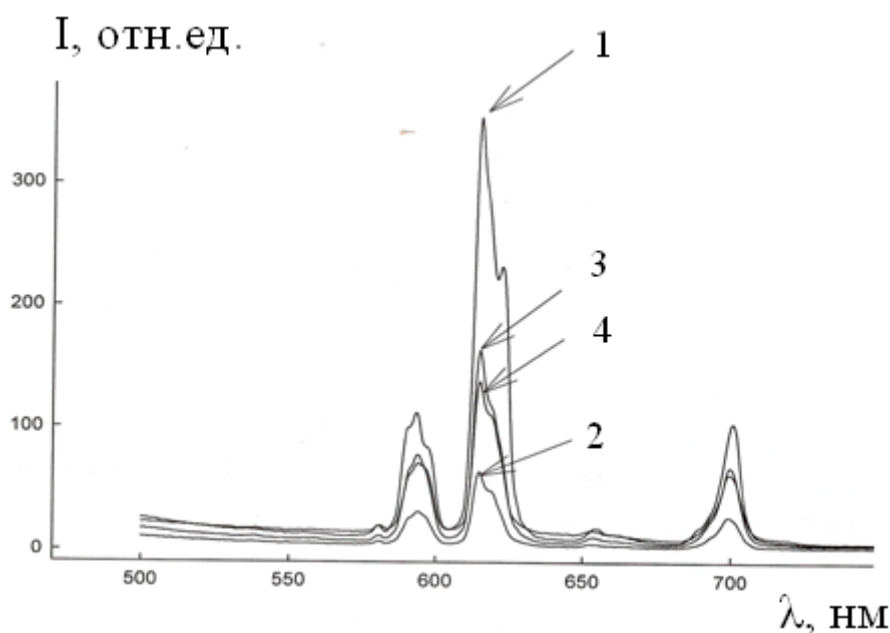


Рис.3. Спектры люминесценции окисульфида европия  $\lambda_{\text{exit}}=395$  нм (300 К), полученного при температуре пиролиза, °С:  
1 – 400; 2 – 450; 3 – 500; 4 – 550

Спектры возбуждения композита окисульфидов европия, тербия, иттрия и празеодима (рис.4а) и образца окисульфида европия (рис.3) идентичны по положению полос переходов, но интенсивность полос в спектре нанокомпозигов люминофора выше. Это свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии соактиваторов. В области 600-800 нм нанокомпозит показывает интенсивную люминесценцию красного цвета. В области 450-620 нм другой люминофор (окисульфидов тербия, иттрия и празеодима) показывает интенсивную люминесценцию зеленого цвета, характерную для иона  $\text{Tb}^{3+}$ , максимум которой приходится на 545 нм (переход  $^5D_4 - ^7F_3$ ).

Пиролиз экстрактов европия и тербия с фосфорсодержащими экстрагентами позволяет синтезировать, по данным рентгенофазового анализа, наноразмерные порошки фосфатов –  $\text{EuPO}_4$  или  $\text{TbPO}_4$ . Спектр возбуждения люминесценции фосфата европия идентичен спектру возбуждения люминесценции окисульфида европия.

В области 580–750 нм образец фосфата европия показывает интенсивную люминесценцию красного цвета. С введением в состав композита соактиватора (иттрия) интенсивность люминесценции в несколько раз увеличивается: интенсивность полосы перехода  $^5D_0 - ^7F_2$  с максимумом 613 нм возрастает в 5 раз. В спектре люминесценции фосфата тербия регистрируется полоса свечения с максимумом при 545 нм. При введении соактиваторов, гадолиния и неодима данная полоса в спектре люминесценции сдвигается в более коротковолновую область и проявляется при 535–538 нм. При этом интенсивность свечения данной полосы возрастает. Оба эти факта свидетельствуют об увеличении передачи энергии возбуждения на ион  $Tb^{3+}$  в присутствии соактиваторов – ионов  $Gd^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ .

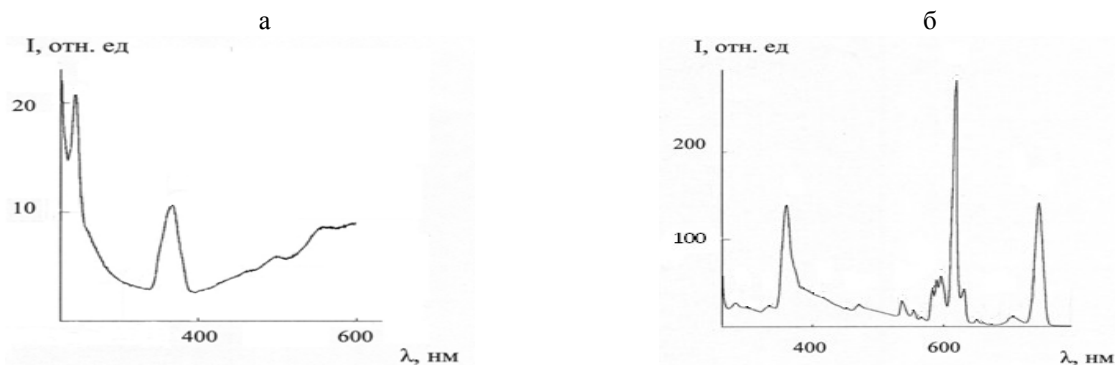


Рис.4. Спектр возбуждения люминесценции  $\lambda_{em}=615$  нм (а) и спектр люминесценции  $\lambda_{excit}=250$  нм (б) люминофора оксисульфидов иттрия, европия, тербия, празеодима; 300 К

Получены низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом наноразмерные политанталаты и полиниобаты европия и тербия  $MTa_xO_y$  и  $MNb_xO_y$ , где М – Eu и Tb,  $x = 7, y = 19$ ;  $x = 5, y = 14$ ;  $x = 3, y = 9$ , используемые в качестве рентгеноконтрастных веществ. Изучены люминесцентные свойства образцов политанталатов РЗЭ, в том числе зависимость люминесцентных характеристик от температуры пиролиза прекурсоров. Показана возможность формирования наноструктурированных каталитически активных покрытий из оксидов РЗЭ и благородных металлов комбинацией плазменно-электролитического и экстракционно-пиролитического методов.

Таким образом, показана перспективность низкотемпературного экстракционно-пиролитического метода для синтеза ряда функциональных материалов на основе РЗЭ, обладающих потенциально полезными физико-химическими свойствами.

#### Литература

1. Parida S.C., Rakshit S.K., Singh Z. Heat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets // J. Solid State Chem. 2008. № 181. P. 101-121.
2. Properties  $Y_2O_3$ : Eu nano-crystals prepared by thermo-decomposition of benzoic acid and nitrobenzoic acid complexes / G.L Gao., Y. Fang, M.Z Wang., D.D Hu // Acta Physico-Chimica Sinica. 2002. Vol. 18, № 5. P. 399-403.
3. Admixture of excited states and ground states of a  $Eu^{3+}$  ion in  $Eu_3Fe_5O_{12}$  by means of magnetic circular dichroism / M. Mizumaki, T. Uozumi, A. Aqiu, N. Kawamura, M. Nakazawa // Physical Review. 2005. Vol.71, № 13. P. 134416-134421.
4. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М.: Техносфера, 2007. 304 с.
5. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
6. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Российские нанотехнологии. 2010. № 1-2. С. 33-38.
7. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
8. Dorendos P. Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies // J. Phys.-Condens. Mat. 2003. Vol. 15, № 49. P. 6417-6434.

#### Сведения об авторах

##### Стеблевская Надежда Ивановна,

д.х.н., Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток, Россия, [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

##### Медков Михаил Азарьевич,

д.х.н., Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток, Россия, [medkov@ich.dvo.ru](mailto:medkov@ich.dvo.ru)

##### Steblevskaya Nadezhda Ivanovna,

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry of the Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

##### Medkov Michail Azarevich,

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Chemistry Far-Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, [medkov@ich.dvo.ru](mailto:medkov@ich.dvo.ru).

## АНОДНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА Ti-40%Al

*К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, А.М. Шульга, Е.Я. Ханина*

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

### Аннотация

Настоящая работа посвящена получению нанопористых оксидных пленок при анодировании порошкового сплава Ti-40%Al. Исследована кинетика роста и особенности морфологии поверхности и сломов образцов до и после оксидирования. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что анодирование в вольтстатическом режиме при  $U_a=60$  В в безводном фторсодержащем электролите  $C_2O_2H_6+0.25\%NH_4F$ , а также в водном растворе  $10\%H_2SO_4+0.15\%HF$  в гальваностатическом режиме при  $j_a=0.2$  мА/см<sup>2</sup> приводит к росту на поверхности нанопористой оксидной пленки с размерами пор 40-80 нм и толщиной оксидного слоя 1-2 мкм (в первом случае) и 60-80 нм и толщиной оксидного слоя 350 нм (во втором).

### Ключевые слова:

*анодирование, нанопористые, оксидные пленки, порошковый сплав, титан-алюминий.*

## ANODIC SURFACE NANOSTRUCTURING OF Ti-40%Al POWDER ALLOY

*K.V. Stepanova, N.M. Iakovleva, A.N. Kokatev, A.M. Shulga, E.I. Khanina*

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

### Abstract

In the present work we summarize our data on fabrication of self-organized porous oxide films via anodizing of samples of Ti-40%Al powder alloy in fluorine solution  $10\% H_2SO_4 + 0.15\% HF$  and  $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$  concerning their growth and structure. The structure of the surface and cross-sections of the investigated samples before and after anodizing was studied by means of scanning electron microscopy. It has been established that self-organized porous film is formed on the powder Ti-40%Al by anodizing at  $U_a=60$ B in water-free electrolyte on the base of ethylene glycol added  $NH_4F$  and at  $j_a=0.2$  mA/cm<sup>2</sup> in  $10\% H_2SO_4 + 0.15\% HF$ . In the first case oxide film consists of arrays of individual pores with a diameter of 40-80 nm and a thick of 1-2  $\mu$ m; in the second case, pore sizes are 60-80 nm and thick of oxide layer is 350 nm.

### Keywords:

*anodization, nanoporous, oxide films, powder alloy, titanium-aluminum.*

Применение нанотрубчатых анодных оксидных пленок на титане, к достоинствам которых следует отнести открытую пористость, узкое распределение пор по размерам и высокую удельную площадь поверхности, а также дешевизну технологии получения, сдерживается их низкими адгезионными свойствами [1-3]. Напротив, анодирование алюминия позволяет сформировать высокоупорядоченные пористые оксидные пленки с заданным размером пор и толщиной, а также отличной адгезией к металлической подложке [4]. В соответствии с данными [5, 6], анодирование жаропрочного порошкового сплава Ti-40%Al позволит решить проблему создания устойчивого нанопористого оксидного покрытия.

Многие сплавы на основе системы Ti-Al обладают высокой прочностью при температурах до 973 К [7], сравнимой с прочностью никелевых суперсплавов, плотность которых, однако, более чем в два раза выше. Легирование титановых сплавов алюминием значительно увеличивает сопротивление ползучести, т.е. существенно повышает их жаропрочность. В соответствии с этим, сплавы системы титан – алюминий с большим содержанием алюминия являются перспективным материалом для высокотемпературных применений [8]. В соответствии с вышесказанным актуальность изучения роста нанопористых анодных оксидных пленок на поверхности порошкового сплава Ti-40%Al и анализ их применений в различных областях не подлежит сомнению.

Целью работы являлось изучение особенностей формирования наноструктурированных оксидных пленок на поверхности спеченного порошкового сплава Ti-40%Al во фторсодержащих электролитах с применением комплекса методов.

Объектами исследования являлись образцы из прессованного порошка сплава Ti-40%Al до и после анодирования во фторсодержащих растворах  $10\% H_2SO_4+0.15\% HF$  и  $C_2O_2H_6+0.25\% NH_4F$ . Изучено влияние параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ . Особенности процесса оксидирования порошкового сплава подробно описаны в [9]. Исследование кинетических зависимостей при сочетании различных режимов анодирования позволило определить оптимальные условия (значение плотности тока или напряжения), при которых ход кривых соответствовал типичным зависимостям, наблюдаемым при формировании нанопористых анодных оксидов. Анализ кинетики роста дополнялся исследованием строения поверхности полученных оксидных пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JEOL JSM-6480LV и

FIB/SEM FEI Nova NanoLab 600 (г.Хальмстад, Швеция). Для порошковых образцов до и после оксидирования было проведено исследование как поверхности, так и сломов. Толщина оксидных пленок определялась по электронно-микроскопическим изображениям сломов оксидов. Удельная поверхность сформированных пленок рассчитывалась исходя из толщины оксида и эффективного размера пор.

В [9] установлено что наиболее характерными для формирования самоорганизованного наноструктурированного анодного оксида вид имеют кривые  $j_a(t)$  при вольтстатическом режиме при  $U_a=15$  В,  $t=1$  ч и  $U_a(t)$ , полученная при значении  $j_a=0.2$  мА/см<sup>2</sup>, причем оптимальное время анодирования составляет 85 мин, поскольку дальнейшее продолжение процесса приводит к резкому возрастанию температуры раствора.

Также было проведено изучение кинетики роста оксидных пленок, сформированных при анодировании порошкового сплава Ti-40%Al в безводном электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.25% NH<sub>4</sub>F. Анодирование объемно-пористого сплава Ti-40%Al в гальваностатическом режиме при установленном оптимальном значении  $j_a=0.2$  мА/см<sup>2</sup> в C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25% NH<sub>4</sub>F приводит к сильному нагреву электролита (до 313-318 К за 20-30 мин). При уменьшении плотности тока до 0.05 мА/см<sup>2</sup> наблюдается типичный ход кривой  $U_a(t)$  для безводных электролитов. При вольтстатическом анодировании в электролите C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25% NH<sub>4</sub>F при  $U_a=60$  В,  $t=30$  мин наблюдается характерный вид зависимости  $j_a(t)$  для безводного электролита [10, 11]: спад тока на первых секундах анодирования, однако затем плавный рост и снова спад тока.

Таким образом, анодирование порошкового сплава Ti-40%Al в вольтстатическом режиме при  $U_a=15$  В и гальваностатическом режиме при  $j_a=0.2$  мА/см<sup>2</sup> в водном фторсодержащем электролите 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15% HF и вольтстатическом режиме при  $U_a=60$  В в органическом фторсодержащем электролите C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25% NH<sub>4</sub>F позволяет получить кинетические зависимости  $j_a(t)$  и  $U_a(t)$ , типичные для формирования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок.

Было исследовано строение поверхности как торцов, так и сломов образцов до и после анодирования при оптимальных условиях методом СЭМ (рис.1). Установлено, что размер частиц порошка находится в диапазоне от 1 до 20 мкм при преобладании мелкодисперсной фазы. Показано, что при оптимальных условиях в гальваностатическом режиме на поверхности микрочастиц порошка формируется самоорганизованная пористая оксидная пленка толщиной порядка 350 нм и эффективным диаметром основных пор  $\langle d_n \rangle = (70 \pm 10)$  нм. Установлено, что химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, а ее структура соответствует совокупности TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении, близком 1:1.

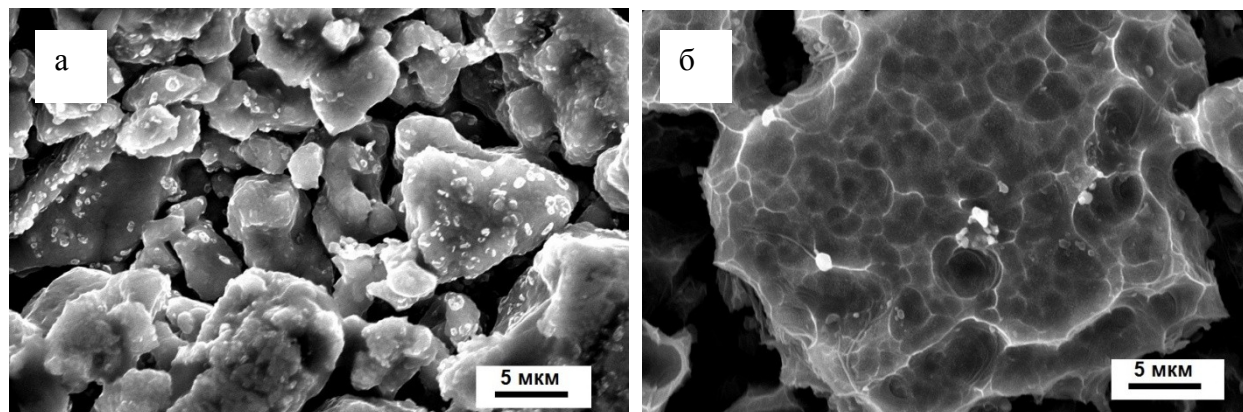


Рис.1. СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов сплава Ti-40%Al до (а) и (б) после анодирования в 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15% HF

Оценка, сделанная исходя из размера пор и минимальной толщины оксидного слоя в 350 нм, показывает, что в результате анодирования во фторсодержащем электролите происходит увеличение площади поверхности образцов порошкового сплава Ti-40% Al примерно в 20 раз. Очевидно, что увеличение толщины нанопористого оксидного слоя повлечет за собой сначала увеличение удельной поверхности, однако необходимо учесть, что одновременно с ростом толщины оксида будет происходить и сглаживание рельефа поверхности исходного порошкового образца. С учетом размера отдельных частиц порошка сплава Ti-40% Al оптимальная толщина оксидного слоя не должна превышать 0.5-1 мкм.

Также было выполнено изучение мезоскопической структуры порошкового сплава после анодирования в электролите C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25% NH<sub>4</sub>F. Установлено, что поверхность нанопористого оксидного слоя (рис.2) покрыта дополнительным «дефектным» слоем с многочисленными трещинами, что обусловлено высокой вязкостью использованного электролита. Толщина слоя до 0.5 мкм, однако под ним четко проявляется нанопористый рельеф с размерами пор 40-80 нм и толщиной оксидного слоя 1-2 мкм.

Таким образом, анодирование порошкового сплава Ti-40%Al в вольтстатическом режиме при  $U_a=60$  В в безводном фторсодержащем электролите C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 0.25% NH<sub>4</sub>F, а также в водном растворе 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15% HF в гальваностатическом режиме при  $j_a=0.2$  мА/см<sup>2</sup> приводит к росту на поверхности нанопористой оксидной пленки. Однако, несмотря на то что в обоих электролитах образуется нанопористая пленка, в первом

случае (в безводном электролите) необходимо дополнительно после анодирования проводить очистку поверхности оксида от «дефектного» слоя, поэтому получение нанопористой оксидной пленки на поверхности порошкового сплава технологичнее проводить анодированием в водном растворе. Результаты работы показывают возможность применения метода анодирования во фторсодержащих электролитах для формирования на поверхности жаропрочного порошкового сплава Ti-40%Al устойчивого нанопористого оксидного покрытия, перспективного для создания каталитически активных наноматериалов.

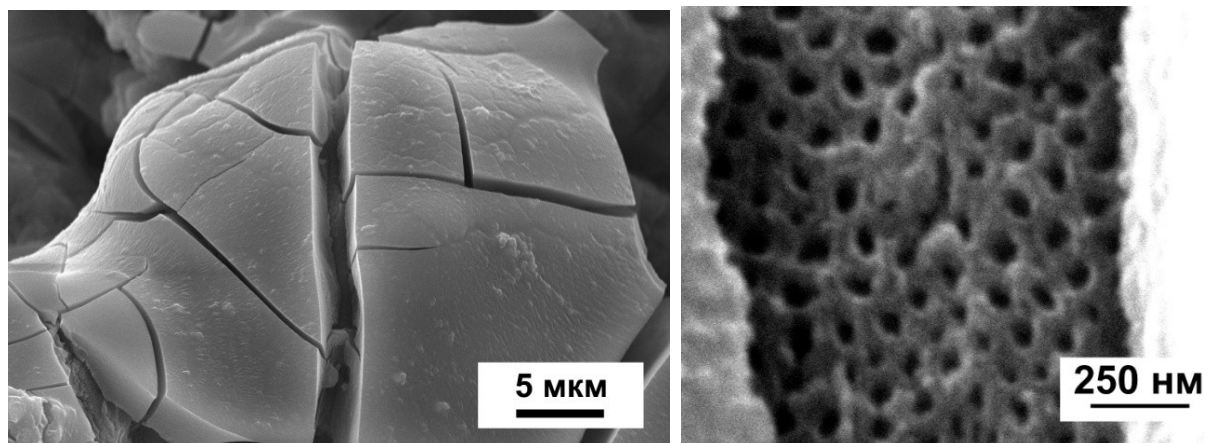


Рис.2. СЭМ-изображения торцов порошкового сплава Ti-40%Al после ВСП-анодирования при  $U_a=60$  В в течение 30 мин в электролите  $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$  при различных увеличениях

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012-2016 гг. и при финансовой поддержке гранта У.М.Н.И.К. г/к № 9579р/14204.

#### Литература

1. Influence of anodic conditions on self-ordered growth of highly aligned titanium oxide nanopores / V. Vega, V.M. Prida, E. Manova et al. // *Nanoscale Res.Lett.* 2007. Vol. 2. P. 355-363.
2. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized  $TiO_2$  nanotubes / J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki // *J. Electroanal.Chem.* 2008. Vol. 621. P. 254-266.
3. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in  $H_2SO_4/HF$  electrolytes // *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2003. Vol. 6, N 3. P. B12-B14.
4. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule / K. Nielsh, J. Choi, K. Schwirn, R. Wehrspohn, U. Gösele // *Nanoletters.* 2002. Vol. 2, N. 7. P. 676-680.
5. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: Self-ordered anodic oxide structures on titanium/aluminides // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3245-3247.
6. Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys / H. Tsuchiya, S. Berger, J.M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 2397-2402.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 225-227.
8. Characterization of the microstructured of Al-rich Ti-Al-alloys by combined TEM imaging techniques / K. Kelm, S. Irsen, M. Paninski, et al. // *Microsc.Microanal.* 2007. Vol. 13, suppl. 3. P. 294.
9. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, Х. Петтерссон // *Уч. зап. ПетрГУ.* 2015. Т. 147, № 2. С. 81-86.
10. Sun L. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays / L. Sun, S. Zhang, X.W. Sun, X.He // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2009. V. 637. P. 6-12.
11. Formation behavior of anodic  $TiO_2$  nanotubes in fluoride containing electrolytes / B.-G. Lee, J.-W. Choi, S.-E. Lee, Y.-S. Jeong, H.-J. Oh, C.-S. Chi // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009. Vol. 19. P. 842-845.

#### Сведения об авторах

**Степанова Кристина Вячеславовна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Яковлева Наталья Михайловна,**

д.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nmyakov@gmail.com

**Кокатев Александр Николаевич,**

к.т.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nelan-oxid@bk.ru

**Шульга Алиса Михайловна,**



Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, shulga.alisa@gmail.com

**Ханина Елена Яковлевна,**

к.х.н., Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, ohanina@sampo.ru

**Stepanova Kristina Vyacheslavovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Iakovleva Natalia Mikhailovna,**

Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nmyakov@gmail.com

**Kokatev Aleksandr Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oxid@bk.ru

**Shulga Alisa Mihailovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, shulga.alisa@gmail.com

**Khanina Elena Iakovlevna,**

PhD (Chemistry), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, ohanina@sampo.ru

УДК 666.762

## **СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА**

**С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия*

### **Аннотация**

Работа посвящена разработке термостойких защитных покрытий на карбидкремниевые нагреватели. Синтезированные покрытия состоят из тонкодисперсного муллита, полученного золь-гель методом, и зернистого SiC. Использовали один из вариантов золь-гель метода, что позволило получить высокодисперсные, активные к спеканию порошки муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия и кремнеземсодержащего компонента («белой сажи» – БС) с поливиниловым спиртом в качестве гелеобразователя. Проанализировано влияние температуры синтеза муллита и температуры вжигания покрытия на его свойства. Установлена зависимость количества карбида кремния на свойства материала. Изучены свойства и поведение высокотемпературных защитных покрытий после термоциклирования.

### **Ключевые слова:**

*муллитовая керамика ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), золь-гель метод, муллитовые золь-гель порошки, высокотемпературные защитные покрытия.*

## **PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE CERAMICS COATINGS BASED ON MULLITE**

**S.S. Strelnikova, N.T. Andrianov, A.S. Anokhin**

*A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia*

### **Abstract**

The work is dedicated to development of thermostable protective coatings on SiC substrates. They consist of granular SiC and fine mullite powder ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) prepared by sol-gel techniques. In recent times to receive active in sintering powder commonly used chemical methods, including sol-gel technology. Using sol-gel method we have produced fine, active for sintered powder mullite from aqueous solutions of inorganic salts of aluminium and technical product ("white carbon black" – BS) fine  $SiO_2$ , applying a polyvinylalcohol. The effect of temperature of synthesis of a mullite and of temperature of heating of coatings was studied. The influence of quantity of SiC on properties of material was established. The work was to study properties of high-temperature protective coatings after thermocycling.

### **Keywords:**

*mullite ceramics ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), sol-gel technology, mullite sol-gel powders, thermostable protective coatings.*

Эксплуатационная надежность конструкционных материалов на основе неоксидных соединений (карбида и нитрида кремния, углерода и др.) в значительной степени может быть повышена за счет создания функциональных покрытий, защищающих поверхность эксплуатируемого материала от воздействия различных агрессивных факторов, в первую очередь, от высокотемпературного окисления.

Особое место в технике высоких температур занимает карбид кремния (SiC) и керамика на его основе, в частности карбидкремниевые нагреватели, температура и продолжительность службы которых существенно зависят от их способности противостоять окислению. Использование композиционных материалов на основе SiC в окислительных условиях ограничивается возможностью окисления углерода при температурах выше

400°C. Образующиеся газы CO и CO<sub>2</sub> способствуют дальнейшему окислению материала, что приводит к катастрофической потере прочности изделий, поэтому температура службы большинства типов электронагревателей обычно не превышает 1300°C [1].

Одним из возможных способов решения этой проблемы является создание на поверхности из карбида кремния плотного и прочного покрытия, предотвращающего или уменьшающего процесс окисления.

Другой задачей при разработке состава и технологии покрытия является решение проблемы стойкости покрытий при термоциклировании, которое сопровождается реальными условиями службы. Функциональные покрытия должны соответствовать определенным требованиям – высокая температура плавления, стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая теплопроводность, значения ТКЛР, близкие к ТКЛР карбида кремния. В наибольшей степени этим требованиям отвечают материалы, доминирующими кристаллическими фазами в которых являются муллит, муллит–SiC и некоторые другие составы.

Главное превосходство муллитовой керамики перед остальными материалами заключается в ее хорошей механической прочности как при высоких, так и при низких температурах и близости коэффициентов термического расширения с карбидом кремния. Использование подложек и покрытий с близкими ТКЛР минимизирует термические напряжения, получаемые в результате периодических повышений температур, что уменьшает возможности расслаивания и нарушения целостности покрытия.

При синтезе порошков муллита использовали один из вариантов золь-гель метода, что позволило получить высокодисперсные, активные к спеканию порошки муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия (кристаллогидрата алюминия Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) и высокодисперсного кремнезема («белой сажи» – БС-120) с поливиниловым спиртом (ПВС) в качестве гелеобразователя [2, 3]. На первом этапе работы температура синтеза муллита составляла 1100 и 1200°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученные порошки муллита представляли собой агрегаты со средним размером 80 мкм в первом случае и 48 мкм во втором. Для уменьшения усадки и различия в термическом расширении подложки и покрытия в муллит вводили различный по зернистости порошок карбида кремния, а именно SiC M14 (10-14 мкм), SiC M50 (45-50 мкм), SiC F150 (70-150 мкм). В каждом случае соотношение муллит:SiC составляло 50:50, 60:40, 70:30, 80:20. Образцы обжигали при температуре 1500°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Поскольку было выявлено, что увеличение крупности зерна способствует увеличению водопоглощения и уменьшению прочности материала, для дальнейшей работы были выбраны составы, содержащие карбид кремния марки M14, покрытия на основе которых не имели нарушений и точечных прогаров при температуре 1500°C и многократном термоциклировании [4].

На втором этапе работы температура синтеза порошков муллита была снижена до 1000 и 1100°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч, а количество соотношений муллит:SiC, вводимого в муллит SiC M14 (10-14 мкм), увеличено и составляло 80:20, 85:15, 90:10. Для изучения влияния температуры обжига материала на качество покрытия образцы обжигали при температурах 1500 и 1550°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Нанесение покрытий проводили по шликерно-обжиговой технологии. В качестве связующего использовали ПВС (5%) концентрацией жидкой фазы 50%. Покрытия наносили окунанием. Толщина покрытия составляла 1.0-1.5 мм.

Установлено, что порошки муллита, синтезированные при температуре 1100°C, представляют собой агрегаты с размером частиц от менее 1 до 90 мкм, а порошки муллита, синтезированные при температуре 1000°C, агрегаты с размером частиц от менее 1 до 70 мкм.

Образцы с содержанием муллит:SiC 80:20 имеют наименьшее водопоглощение и наибольшую прочность независимо от температуры синтеза муллита. При повышении содержания муллита в смеси наблюдается увеличение водопоглощения до 25.72% и уменьшение прочности до 24.8 МПа. С увеличением температуры обжига образцов с 1500 до 1550°C также отмечено уменьшение водопоглощения и увеличение прочности материала (рис.1, 2). Образцы, полученные из карбида кремния и муллита, синтезированного при 1000°C, обозначены как муллит 1, синтезированного при 1100°C, как муллит 2.

Образцы, обожженные при температуре 1550°C и содержащие муллит, синтезированный при температуре 1100°C, имеют минимальное водопоглощение (13.22%) и максимальную прочность (79.6 МПа).

Выявлена тенденция уменьшения водопоглощения и увеличения прочности композиционного материала с уменьшением количества SiC при его содержании от 50 до 20%, однако при дальнейшем уменьшении количества SiC до 10% картина меняется на противоположную. Таким образом, состав с содержанием 80% муллита и 20% SiC является своего рода точкой экстремума, а у керамики такого состава наблюдается наименьшее водопоглощение и наибольшая прочность. Температура синтеза 1100°C также является своего рода точкой экстремума, так как у образцов, содержащих муллит, синтезированный при данной температуре, наблюдается минимальное водопоглощение при незначительном снижении прочности.

Проведенные исследования позволили разработать составы термостойких композиционных материалов, которые могут быть использованы в качестве покрытий на карбидкремниевые нагреватели. В состав разработанных материалов входят высокодисперсный порошок муллита, полученный золь-гель методом, и зернистый SiC. Оптимальным является состав на основе муллита, синтезированного при температуре 1100°C, с содержанием 80% муллита и 20% SiC. В результате проведенных исследований установлена общая зависимость уменьшения термостойкости с увеличением температуры обжига покрытия до 1500°C. Хорошую термическую стойкость показали образцы всех составов.

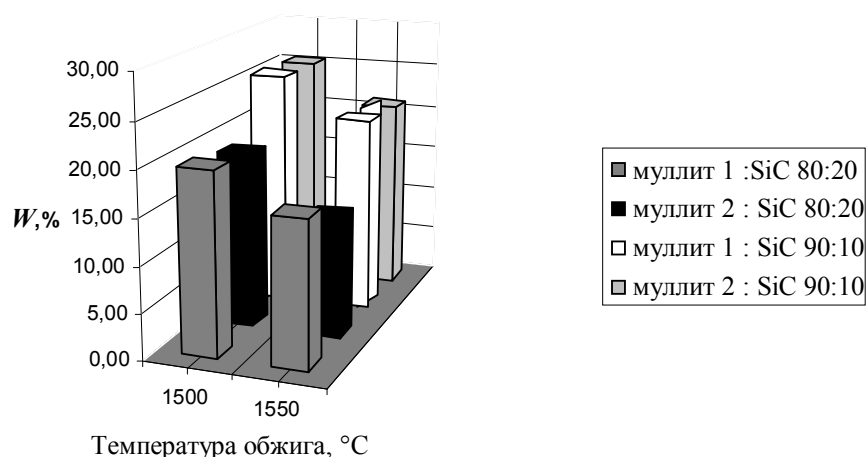


Рис.1. Влияние температуры обжига покрытия на водопоглощение

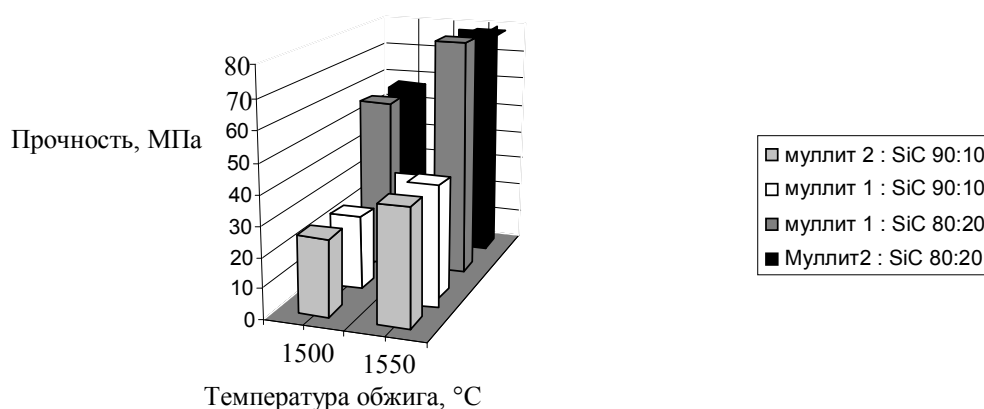


Рис.2. Влияние температуры обжига покрытия на прочность

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы П-20 по направлению «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами».

### Литература

1. Защитные покрытия для керамоматричных композитов типа C/SiC (обзор) / П.Д. Саркисов, Н.В.Попович, Л.А.Орлова, Ю.Е.Ананьева // Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 44-49.
2. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 17-22.
3. Стрельникова С.С. Особенности спекания муллитовой керамики из золь-гель порошков с добавкой оксида иттрия // Перспективные материалы. 2011. Специальный выпуск (11). Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. С. 336-341.
4. Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Коробец А.П. Синтез композиционных покрытий на основе муллита // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества: тез. докл. VIII междунар. науч. конф. (Иваново, 24-27 июня 2014 г.). Иваново, 2014. С. 180.

### Сведения об авторах

**Стрельникова Светлана Сергеевна,**

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия, solntsev@pran.ru

**Андрианов Николай Трофимович,**

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия

**Анохин Александр Сергеевич,**

к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия,  
alexanderanokhin@yahoo.com

**Strelnikova Svetlana Sergeevna,**

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia, solntsev@pran.ru

**Andrianov Nikolai Trofimovich,**

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia;

**Anokhin Alexander Sergeevich,**

PhD (Engineering), A.A.Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the RAS, Moscow, Russia, alexanderanokhin@yahoo.com

УДК 537.622.6

## СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КЕРАМИКАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРС

**Н.А. Теплякова<sup>1</sup>, С.В. Титов<sup>2</sup>, И.А. Вербенко<sup>2</sup>, Н.В. Сидоров<sup>1</sup>, Л.А. Резниченко<sup>2</sup>, Палатников М.Н.<sup>1</sup>, **В.Т. Калинин<sup>1</sup>****

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева

Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

### Аннотация

По спектрам КРС исследованы процессы упорядочения структуры в ТР сегнетомагнетиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ). Обнаружено, что структура ТР близка к структуре кристалла  $\text{BiFeO}_3$ . Однако линии в спектрах КРС  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  значительно уширены по сравнению с линиями в спектре  $\text{BiFeO}_3$ , что свидетельствует о существенно большем разупорядочении структуры ТР. В спектрах КРС  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  в области либрационных колебаний октаэдров как целого ( $50-90\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается несколько групп линий. Это подтверждает данные РФА о том, что исследованные ТР не являются однофазными. При содержания  $\text{La}$  ( $x=0.12$ ) в спектре КРС ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  наблюдается сужение линий в низкочастотной области, свидетельствующее об увеличении упорядочения структурных единиц в катионных подрешетках структуры. При увеличении содержания  $\text{La}$  не наблюдается однозначной зависимости параметров спектральных линий. Вероятно, это объясняется тем, что при увеличении значения  $x$ , изменяется характер вхождения  $\text{La}$  в структуру ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ .

### Ключевые слова:

феррит висмута, твердый раствор, комбинационное рассеяние света, структурное упорядочение, полностью симметричные либрации кислородных октаэдров  $A_1$ -типа симметрии, структура перовскита, рентгеноструктурный анализ, мультифрактальный анализ.

## STRUCTURAL ORDERING IN $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ CERAMICS AND THEIR DEMONSTRATION THROUGH RAMAN SPECTRA

**N.A. Tepliyakova<sup>1</sup>, S.V. Titov<sup>2</sup>, I.A. Verbenko<sup>1</sup>, N.V. Sidorov<sup>1</sup>, L.A. Reznichenko<sup>2</sup>, M.N. Palatnikov<sup>1</sup>, **V.T. Kalinnikov<sup>1</sup>****

<sup>1</sup>I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

### Abstract

The ordering processes in structures of solid solution ferroelectromagnets  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) has been researched due to Raman spectra. It was discovered that  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  structure is close to the one of  $\text{BiFeO}_3$ . But bands in Raman spectra of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  were much wider than bands of crystal  $\text{BiFeO}_3$  which means that in solid solutions structure is more disordered than in single crystals. In Raman spectra of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  several groups of bands can be seen in the area of oxygen octahedrons librations ( $50-90\text{ cm}^{-1}$ ). This result confirms XRD data that researched solid solutions are not a single phase. At  $\text{La}$  ( $x=0.120$ ) low-frequency bands in Raman spectra of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  are narrowed which indicates ordering of structure units in cation sublattices. At increase of  $\text{La}$  concentration the unambiguous dependence of spectral bands parameters was not observed. Perhaps this could be explained by the fact that at increase of  $x$  value character of  $\text{La}$  integration to the solid solution structure changes.

### Keywords:

bismuth ferrite, solid solution, Raman spectroscopy, structural ordering, totally symmetrical librations of oxygen octahedrons of  $A_1$ -symmetry type, perovskite structure, X-ray analysis, multifractal analysis.

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , сегнетомагнетик с высокими температурами Кюри (1123 К) и антиферромагнитной точки Нееля (643 К), является перспективной основой для создания высокоэффективных магнитоэлектрических материалов. Частичное замещение в кристаллической структуре ионов висмута ионами редкоземельных элементов может приводить к разрушению пространственно-модулированной спиновой структуры  $\text{BiFeO}_3$ , которая препятствует возникновению магнитоэлектрического эффекта в  $\text{BiFeO}_3$  [1]. Ионы лантана считаются одними из самых технологичных и перспективных модификаторов. В данной работе представлены результаты исследования по спектрам КРС процессов упорядочения структуры керамических твердых растворов (ТР)  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  при изменении содержания лантана ( $x=0.075\div 0.20$ ). В литературе исследования спектров КРС ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ), насколько нам известно, отсутствуют. Такие исследования важны при разработке новых сегнетомагнитных материалов на основе модифицированного феррита висмута.

Керамические ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  были изготовлены путем твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Спектры КРС возбуждались излучением малой мощности ( $P < 3$  мВт). Все спектры регистрировались с разрешением  $1.0 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре.

Кристаллическая структура монокристалла  $\text{BiFeO}_3$  ниже температуры сегнетоэлектрического перехода ( $T_C=1083$  К) принадлежит к типу перовскита  $\text{ABO}_3$ , описывается пространственной группой  $R3c$ . Ромбоэдрическая элементарная ячейка содержит две формульные единицы и при комнатной температуре имеет параметры  $a=0.562$  нм и  $\alpha=59.35^\circ$ . Спектры КРС кристаллов и пленок  $\text{BiFeO}_3$  исследованы в работах [2-5]. Согласно многочисленным экспериментальным и теоретическим исследованиям, частоты в спектре КРС монокристаллов  $\text{BiFeO}_3$ , обусловленные оптическими фононами первого порядка, лежат в области частот ниже  $600 \text{ см}^{-1}$ , а наблюдающиеся высокочастотные линии обусловлены двухчастичными процессами.

Керамические образцы ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  принадлежат к сложным перовскитам  $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)\text{O}_3$ . В системе  $\text{BiFeO}_3 - \text{LaFeO}_3$  в области  $x=(0.00\div 0.30)$  не образуется непрерывный ряд ТР, а полученная керамика представляет из себя многофазный композит со сложным нерегулярным строением, структура и свойства которого чрезвычайно сильно зависят от условий получения. Ввиду сосуществования дополнительных близких по составу фаз, структура ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  не может быть корректно описана дифракционными методами анализа. По этой же причине корректная интерпретация колебательного спектра твердых растворов ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  на основе расчетов динамики решетки практически невозможна.

На рисунке приведены полученные нами спектры КРС ( $0\div 1000 \text{ см}^{-1}$ ) ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ). Для ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) в спектрах КРС наблюдались практически те же линии, что и для кристалла  $\text{BiFeO}_3$  [2, 4], но с некоторым различием в частотах. Это говорит о близости структуры исследованных ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) к структуре кристалла  $\text{BiFeO}_3$ . Однако линии спектров КРС ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) значительно уширены (рис.) по сравнению с линиями спектра монокристалла  $\text{BiFeO}_3$ , что свидетельствует о значительном разупорядочении структуры ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ). Полоса  $610 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в спектрах монокристалла  $\text{BiFeO}_3$  [2, 4], наблюдалась в работе [5] в спектре КРС пленки  $\text{BiFeO}_3$ . Очевидно, проявление в спектре КРС исследованных в данной работе ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) линии с частотой  $\sim 620 \text{ см}^{-1}$ , запрещенной правилами отбора, и ее значительная интенсивность могут быть обусловлены беспорядком в структуре ТР. Ширина этой линии увеличивается с возрастанием содержания La до  $x=0.120$  и уменьшается при последующем увеличении  $x$  до 0.20. При этом интенсивность линии с частотой  $\sim 620 \text{ см}^{-1}$  монотонно уменьшается с увеличением содержания La (рис.).

Согласно [3, 5], самая низкочастотная линия в спектрах монокристаллов и пленок  $\text{BiFeO}_3$  ( $71-74 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует мягкой моде. Эта мягкая мода встречается в спектрах КРС монокристаллов, керамик, пленок семейства перовскита. Частота ее варьирует от 40 до  $90 \text{ см}^{-1}$  ( $T=273$  К). При этом в керамических образцах частота мягкой моды сдвинута в высокочастотную область по сравнению с монокристаллическими образцами. Для нанокристаллических порошков частота мягкой моды зависит от размера частиц порошка: смещение частоты мягкой моды в сторону низких частот происходит при уменьшении размера частиц порошка. Такое поведение предполагает понижение  $T_C$  с уменьшением размера частиц порошка. В литературе низкочастотную мягкую моду связывают со смещениями катионов, находящихся в октаэдрических пустотах, по отношению к кислородным октаэдрам. Например, в  $\text{SrTiO}_3$  она отвечает смещению катионов Ti относительно кислородного октаэдра.

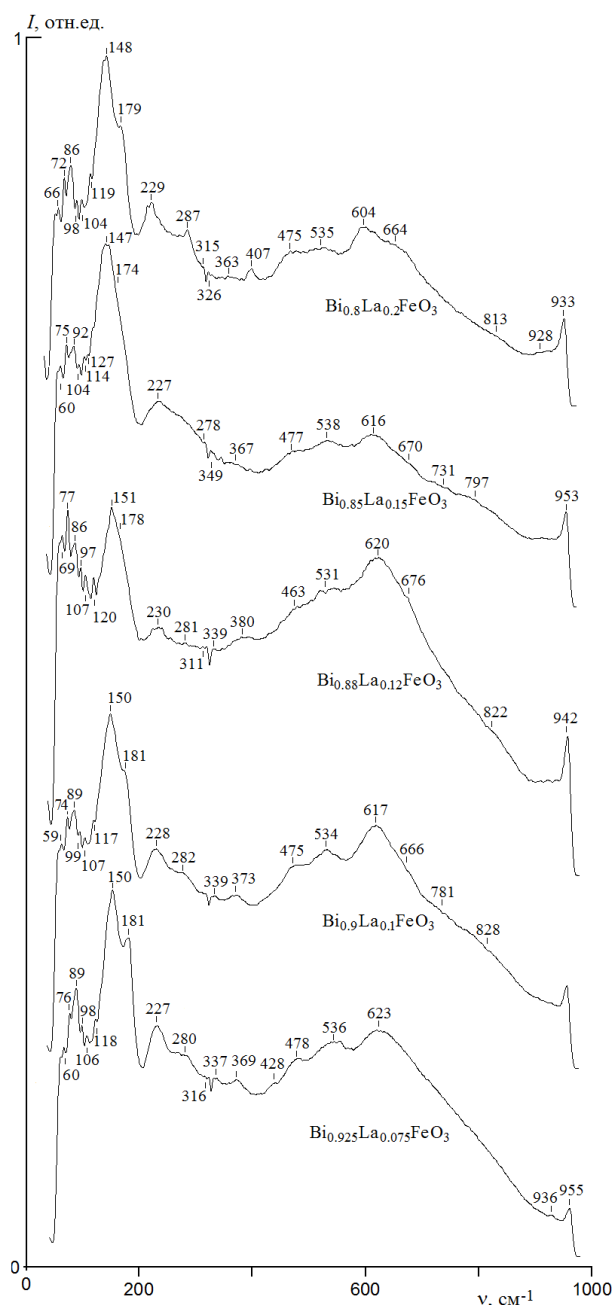
В спектрах КРС ниобата натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ), также принадлежащего к типу перовскита, наблюдается два низкочастотных пика –  $60$  и  $74 \text{ см}^{-1}$ , которые связаны с колебаниями ионов  $\text{Na}^+$  относительно  $\text{NbO}_6$ -октаэдров. Эти пики соответствуют катионам Na(1) и Na(2), занимающим разные позиции в структуре  $\text{NaNbO}_3$  в антисегнетоэлектрической фазе. При переходе в сегнетоэлектрическое состояние этот дуплет превращается в одиночную линию. При исследовании спектров КРС сегнетоэлектрических перовскитных ТР  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  было показано, что сложная структура и расщепление мягкой моды для всех составов ТР обусловлены характером связи (ионной или ковалентной) Pb(Sr)-O, а также разницей в массах катионов Pb и Sr. Нами ранее

были исследованы спектры КРС серии керамических ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , обладающих структурой ниобата натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ) и относящихся к сложным перовскитам [6]. В результате исследований, а также на основе сравнения спектров КРС ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со спектрами кристаллов  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , был сделан вывод о том, что в области  $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$  расположены линии, отвечающие либрационным колебаниям (вращательным качаниям) кислородных октаэдров  $\text{O}_6$  как целого. Эти колебания существуют только в структуре перовскита, где октаэдры лабильны как целое, поскольку соединены вершинами. В структуре псевдоильменита, к которой относится кристалл  $\text{LiNbO}_3$ , октаэдры жестко соединены гранями и вращательные качания кислородных октаэдров как целого отсутствуют. При увеличении температуры, а также при изменении концентрации компонента  $y$ , линия в спектре ТР КРС  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  в области  $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$  существенно смягчается. Такое смягчение наблюдалось нами при увеличении содержания в структуре ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  тантала до  $y=0.5$ , когда подрешетка ниобия и тантала становилась полностью разупорядоченной и корреляция в либрационном движении кислородных октаэдров оказывалась существенно нарушенной [6]. Эти рассуждения, очевидно, можно применить и к другим соединениям с кислородно-октаэдрической структурой типа перовскита, в частности к исследованным в данной работе ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . Таким образом, линии в области  $\sim 80\text{ см}^{-1}$ , по нашему мнению, соответствуют полносимметричным либрациям кислородных октаэдров как целого  $A_1$ -типа симметрии, ангармонично связанным с колебаниями атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{La}$ . Существенную ясность в интерпретацию спектра в отнесение этих линий могли бы внести расчеты структуры и спектра, выполненные из первых принципов (*ab initio*).

Из рисунка видно также, что в спектрах КРС  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ) в области либрационных колебаний октаэдров наблюдается несколько линий с частотами  $59\div 69\text{ см}^{-1}$ ,  $72\div 77\text{ см}^{-1}$ ,  $86\div 92\text{ см}^{-1}$  (в зависимости от состава ТР). Это может указывать на то, что исследованные ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  не являются однофазными, что подтверждается данными РФА. При увеличении содержания  $\text{La}$  до  $x=0.120$  происходит уменьшение ширины линий в низкочастотной области (рис.), однако при дальнейшем увеличении  $x$  ширины линий возрастают. Такое поведение ширины можно объяснить некоторым увеличением упорядочения структурных единиц в соответствующих подрешетках структуры ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.120$ ).

При исследовании ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  нами было замечено, что при  $x=0.12$  ( $\text{Na}:\text{Li}=7:1$ , особая концентрационная точка) происходит некоторое упорядочение структуры. При этом ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x=0.12$ ) обнаруживает новые свойства, отсутствующие для ТР с  $x \neq 0.12$ . А именно при температурах  $\sim 400\div 460^\circ\text{C}$  в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x=0.12$ ,  $y=0\text{--}0.5$ ) наблюдался фазовый переход (ФП) в суперионное состояние, сопровождающийся интенсивным транспортом ионов  $\text{Li}^+$  и «плавлением» подрешетки щелочного металла [6]. При этом температуру ФП в суперионное состояние, степень его размытости, а также величину спонтанной поляризации можно существенно изменять, изменяя упорядочение структурных единиц в подрешетке  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  [6]. Очевидно при  $x=0.12$  в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  происходит такая деформация полиэдров  $\text{AO}_x$ , а подрешетка щелочного металла упорядочивается таким образом, что в структуре позиции, свободные от ионов  $\text{Na}^+$ , образуют своеобразные каналы проводимости, по которым могут передвигаться легкие ионы  $\text{Li}^+$  [6]. В ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  при содержании  $\text{La}$ , близком к  $x = 0.12\text{--}0.13$ , наблюдается резкое снижение прочности и упругих характеристик зерна керамики [7]. Эти данные, а также результаты рентгеноструктурного и мультифрактального анализов [7] позволили сделать вывод, что в этой точке ( $x=0.12\text{--}0.13$ ) происходит перколяция нанокластеров фазы  $P_2$ .

При увеличении содержания  $\text{La}$  от  $x=0.075$  до  $x=0.2$  в структуре ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  не наблюдается однозначной зависимости параметров спектральных линий (рис.). Если частоты всех линий спектра КРС ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.075\div 0.20$ ) изменяются незначительно при увеличении  $x$ , то ширины и интенсивности линий спектра КРС изменяются для разных составов ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  иногда очень значительно. Однако общей тенденции не прослеживается. Это можно объяснить тем, что при увеличении содержания  $x$  изменяется характер вхождения лантана в структуру ТР. При  $x \leq 0.09$  лантан участвует в формировании структуры материала, снижая его дефектность и препятствуя локальному нарушению стехиометрии как за счет снижения концентрации вакантных А-позиций, так и за счет уменьшения возможных потерь кислорода [7]. В спектрах КРС ТР при  $x \leq 0.09$  линии в области  $180\div 623\text{ см}^{-1}$  имеют гораздо меньшую ширину и большую интенсивность, чем соответствующие линии для ТР при  $x=0.1$  (рис.). При этом низкочастотная область спектра КРС таких заметных изменений не обнаруживает. Дальнейшее накопление лантана,  $x=(0.09\div 0.14)$ , вероятно, приводит к образованию соединения, содержащего  $\sim 7\%$  мольных лантана, с относительно узкой областью гомогенности и, как следствие, появление нерегулярных ТР с его участием. При еще большем увеличении концентрации лантана происходит распад ТР с формированием зерен соединений с переменным соотношением элементов, по составу близких к  $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_3$  [7]. Это находит свое отражение в спектрах КРС: интенсивность линий в целом снижается (рис.). При  $x > 0.13$  происходит изменения объема ячейки, что, вероятно, связано с тем, что «избыточные» ионы лантана, накапливаясь, концентрируются в областях планарных дефектов и частично занимают кислородные октаэдры [7]. Ширина линий спектра КРС при этом в низкочастотной области значительно возрастает (рис.).



Спектры КРС системы  $\text{TP Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.075\div 0.20$ ),  $T=273 \text{ K}$

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21 и 3.1246.2014/К), Южного федерального университета (внутренний грант – 213.01-2014/012-ВГ) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

#### Литература

1. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // УФН. 1991. Т. 174, № 4. С. 465-470.
2. Raman spectroscopy of single-domain multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  / R. Palai, H. Schmid, J.F. Scott, R.S. Katiyar // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81, Iss. 13. P. 064110.
3. Angular dispersion of oblique phonon modes in  $\text{BiFeO}_3$  from micro-Raman scattering / J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, I.M. Reaney // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83, Iss. 2. P. 020101.
4. Raman study of the phonon symmetries in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals / C. Beekman, A.A. Reijnders, Y.S. Oh, S.W. Cheong, K.S. Burch // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86, Iss. 2. P. 020403 (R).
5. Фононные и магннные возбуждения в спектрах комбинационного рассеяния эпитаксиальной пленки феррита висмута / Г. Кхабири, А.С. Анохин, А.Г. Разумная, Ю.И. Юзюк, I. Gueye, B. Carcan, H. Bouyanfif, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, M.El. Marssi // ФТТ. 2014. Т. 56, вып. 12. С. 2420-2425.

6. Теплякова Н.А. Структурные фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света: дис. ... канд. ф.-м. н. Петрозаводск, 2012. 142 с.
7. Новая фазовая диаграмма для керамик  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  / С.В. Титов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, С.И. Шевцова, Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, К.С. Кравчук, В.М. Шабанов, В.В. Титов, С.В. Хасбулатов, Л.А. Резниченко // Тр. третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» LFRM-2014 (Ростов-на-Дону – Туапсе, 2-6 сентября 2014 г.). Ростов-на Дону, 2014. Вып. 3, т. 2. С. 318-328.

#### **Сведения об авторах**

**Теплякова Наталья Александровна,**

к.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru

**Титов Сергей Валерьевич,**

к.ф.-м.н., Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону, Россия, svtitov@sfedu.ru

**Вербенко Илья Александрович,**

к.ф.-м.н., Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону, Россия, ilich001@yandex.ru

**Сидоров Николай Васильевич,**

д.ф.-м.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

**Резниченко Лариса Андреевна,**

д.ф.-м.н., Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г.Ростов-на-Дону, Россия, ilich001@yandex.ru

**Палатников Михаил Николаевич,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

**Teplyakova Natalya Alexandrovna,**

PhD (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tepl\_na@chemy.kolasc.net.ru;

**Titov Sergey Valeryevich,**

PhD (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, svtitov@sfedu.ru

**Verbenko Ilya Alexandrovich ,**

PhD (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, ilich001@yandex.ru

**Sidorov Nikolay Vasilyevich,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, sidorov@chemy.kolasc.net.ru

**Reznichenko Larisa Andreevna ,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, ilich001@yandex.ru

**Palatnikov Mikhail Nikolayevich,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

УДК 620.181:621.222

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННОГО СПЛАВА Al-15 МАС. % (Ni-Ln)**

**И.И. Типикина<sup>1</sup>, Ю.В. Кузьмич<sup>2</sup>, С.А. Котов<sup>1</sup>, С.В. Ганин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

#### **Аннотация**

Исследовали фазовые превращения в механически легированном композиционном сплаве на основе алюминия при его термической обработке. В качестве легирующей добавки использована лигатура, содержащая интерметаллиды



никеля, алюминия и редкоземельных элементов. В конечном сплаве содержание редкоземельных металлов составило 15 мас. %. Изучено с использованием рентгеновских методов изменение микронапряжений в механически легированном сплаве в ходе отжига при различных температурах. Процесс отжига приводит к снятию напряжений в кристаллитах механически легированного материала, что подтверждено экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:**

*механическое легирование, отжиг, микронапряжение.*

## THERMAL TREATMENT OF MECHANICALLY ALLOYING Al-15 wt. % (Ni-Ln) ALLOY

*I.I. Tipikina<sup>1</sup>, Yu.V. Kuzmich<sup>2</sup>, S.A. Kotov<sup>1</sup>, S.V. Ganin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University*

<sup>2</sup>*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS*

**Abstract**

We've investigated transformations of phases into mechanically alloyed composite alloy on the basis of aluminium at its thermic processing. As the alloying we used additive of alloy, containing intermetallic compounds of nickel, aluminium and rare-earth elements. In the final alloy rare-earth metals were 15 wt. %. The change of microstress in mechanically alloyed alloy during of annealing was studied with use of X-ray methods at various temperatures. Process of annealing leads to decrease of microstress in the crystallites of mechanically alloyed material, that was confirmed by experimental results.

**Keywords:**

*mechanical alloying, annealing, microstress.*

**Введение**

Механическое легирование, по определению Дж.С. Бенджамин [1], происходит в результате многократно повторяющихся актов дробления и последующей холодной сварки возникающих ювенильных поверхностей. Условия, необходимые для взаимодействия частиц, создаются в малом ограниченном объеме зоны соударения рабочих тел, заполняющих высокоэнергетическую мельницу [2]. При этом возникают различного рода дефекты, приводящие в свою очередь к значительному росту внутренних напряжений за счет существенного увеличения свободной энергии [3].

Ранее нами опубликованы результаты экспериментов по механическому легированию алюминия лигатурой, содержащей редкоземельные металлы, концентрация легирующей добавки составляла 5 и 10 мас. % [4]. Представлены результаты экспериментов по изучению изменения микронапряжений в механически легированном сплаве при термической обработке. Содержание редкоземельных металлов в конечном сплаве увеличено (до 15 мас. %).

В данной работе, как и в предыдущем исследовании [4], была использована никель-алюминиевая лигатура, содержащая сумму редкоземельных металлов. Композиционный материал на основе алюминия, легированный редкоземельной никель-алюминиевой лигатурой, вполне может рассматриваться как модельный материал при изучении технологических и механических характеристик материала.

**Материалы и эксперимент**

Для экспериментов по механическому легированию были использованы: порошок алюминия марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73) со средним размером частиц около 40 мкм; никель-алюминиевая лигатура состава (мас. %): Al – 32.4; Ni – 31;  $\Sigma$  редкоземельных металлов – 31, в том числе: Ce – 18.1, Ln – 7.7, Nd – 4.7, Sm – 0.4 и сумма остальных РЗМ менее 0.2; Ca – 4.6; остальное – примеси. В качестве агента, контролирующего процесс легирования применяли олеиновую кислоту (ТУ 6-09-5290-88). Механическое легирование проводили в шаровой мельнице с горизонтальной осью вращения, режим работы которой характеризовался предкритическими параметрами. Рабочий барабан мельницы выполнен из нержавеющей стали, внутренний диаметр – 200 мм, длина – 300 мм. Загрузка шаров диаметром 5 мм составляла 16 кг. Соотношение массы шаров и загружаемой смеси составляло 20:1.

Процесс механического легирования проводили в среде аргона, заполнение аргоном внутреннего пространства мелющего барабана осуществляли после герметизации барабана через специальное устройство, обеспечивающее полное вытеснение воздуха из объема барабана. Выгрузку готового механически легированного материала проводили в перчаточном боксе в аргоновой атмосфере. Все процедуры по выгрузке готового продукта проводили в аргоновой среде по причине высокой пирофорности получаемого легированного материала.

Для проведения экспериментов по изучению микронапряжений в конечном продукте были взяты образцы порошкового механически легированного в течение 100 ч материала. Компактирование образцов проводили холодным прессованием порошкового материала давлением 600-700 МПа. После прессования образцы подвергались отжигу в лабораторной печи в атмосфере аргона при температурах 300, 400 и 500<sup>0</sup>С. После отжига образцы охлаждались на воздухе.

Рентгенографические исследования порошковых и компактных образцов проводили с использованием дифрактометров Shimadzu XRD-6000 и Bruker D8 ADVANCE (счетчик позиционно-чувствительный марки LYNXEY; для обработки данных, полученных на Bruker D8 ADVANCE, использовали программу Diffrac Plus Eva).

### Результаты и обсуждение

Работы, проведенные в данной серии экспериментов, являются продолжением исследований, сделанных ранее [4]. При проведении экспериментов был использован порошковый металлический материал, содержащий 15 мас. % редкоземельных металлов. Нами ранее [4] было обнаружено, что полученные механически легированные порошки имеют структуру с равномерно распределенной дисперсией лигатуры уже после 100 ч обработки в барабанных шаровых мельницах при выше названных параметрах процесса механического легирования. Следует учитывать, что с увеличением содержания лигатуры происходит измельчение частиц составляющих порошок за счет содержащихся в лигатуре интерметаллидов. Процессы, происходящие в смеси в ходе механического легирования, подробно описаны в [1-3].

Предварительный рентгеноспектральный анализ образцов после компактирования и последующего отжига при трех температурах (300, 400 и 500<sup>0</sup>С) (рис.1) показал, что по мере роста температуры в материале происходят структурные и фазовые превращения. Однако если при температуре 300<sup>0</sup>С и происходят какие-либо изменения, то они на дифрактограмме явно не прослеживаются. По мере роста температуры вид дифрактограмм позволяет утверждать о соответствующих изменениях, появляются новые рефлексы в области 2 $\theta$ : 16, 26, 28, 32 и 42-50<sup>0</sup>.

Руководствуясь результатом рентгеноспектрального анализа, удалось выделить области, в которых проведен дополнительный подробный анализ структуры материала и ее изменение. Следует обратить внимание на названные выше области, в этих областях появляются новые пики после снятия внутреннего напряжения в результате отжига.

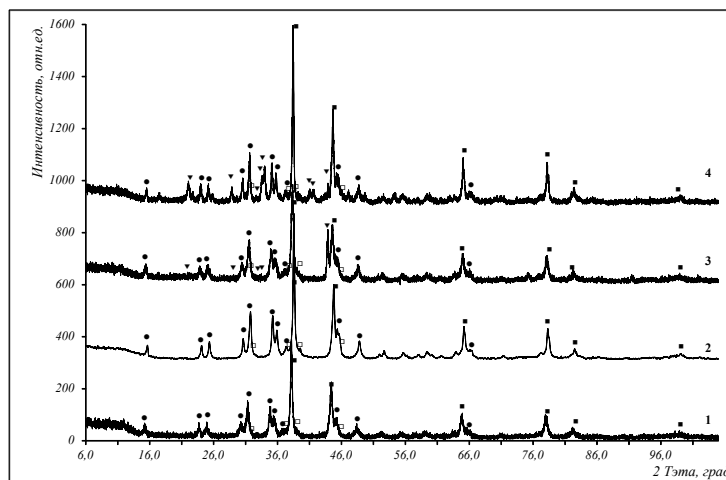


Рис.1. Сводка рентгенограмм механически легированного сплава Al-15 мас. % РЗМ. Продолжительность обработки – 100 ч:

1 – механически легированный сплав без отжига; 2 – сплав после отжига при 300<sup>0</sup>С; 3 – сплав после отжига при 400<sup>0</sup>С; 4 – сплав после отжига при 500<sup>0</sup>С. □ – Al; ○ – Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub>; △ – Al<sub>4</sub>Ce; ◇ – AlY

В результате механического легирования, вследствие высоких пластических деформаций, наклепа и образования различных химических соединений, возникают микронапряжения II рода [5], которые снимаются при отжиге. В основном напряжения II рода вызываются полями напряжений кристаллического строения и дисперсными когерентными выделениями. Они возникают в случае механического легирования, в результате пластической деформации материала, при локальном нагреве в результате соударений рабочих тел с частицами обрабатываемого материала, его неоднородности и т.п.

Рентгенограммы композиционного материала на основе алюминия представляют собой набор рефлексов, во всех образцах прослеживаются присущие алюминию рефлексы (111), (200), (220), (311), (222) и (400). Кроме того, рентгенограммы содержат пики другого компонента (Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub>) с его рефлексами (110), (011), (200), (130), (121), (211), (031), (040), (002), (240), (321) и (242), при этом по мере увеличения температуры отжига (400 и 500<sup>0</sup>С) появляются признаки новых фаз (Al<sub>4</sub>Ce и AlY). В результате отжига происходят релаксационные изменения в кристаллитах композиционного материала, что, в свою очередь, способствует росту интенсивности регистрируемых рефлексов.

Проведенные рентгенографические исследования позволили сделать оценку размера кристаллитов и возникающих микронапряжений в решетке. Для этого использовали функцию псевдо-Фойгта [6-8]:

$$V(\theta) = ca \left[ 1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1 - c)a \cdot \exp \left[ -\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_G^2} \right], \quad (1)$$

где  $c$  – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность рефлекса;  $\theta_L$  и  $\theta_G$  – параметры распределений Лоренца и Гаусса соответственно;  $a$  – нормирующий множитель интенсивности;  $\theta_0$  – положение

максимума функции и рефлекса. Рентгенограммы снимались с применением излучения с двумя длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , что создает характерную картину каждого рефлекса, представляющую дублет в спектре, в результате для описания одного рефлекса использовались две функции псевдо-Фойгта.

Проанализированы рентгенограммы порошка после механического легирования и при различных температурах отжига компактных образцов. Отжиг при 300<sup>0</sup>С показал, что в композиционном материале присутствуют фазы: Al (68.8%), Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub> (28.3%), AlY (2.9%). Фазы Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub> (28.3%) и AlY (2.9%) привнесены в композиционный материал из лигатуры и сохраняются при данной температурной обработке. Рефлексы, относящиеся к свободному алюминию, определяются основой – алюминиевой матрицей.

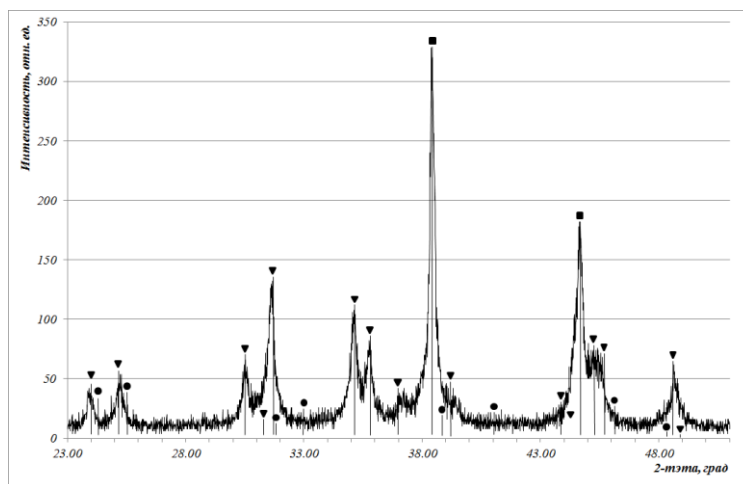


Рис.2. Дифрактограмма механически легированного композиционного материала (Al-15 мас.% АКЦ) после отжига при 300<sup>0</sup>С:

■ – Al 68.6% (кубический,  $a = 0.406823$  нм,  $Fm\bar{3}m$ ); ▼ – Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub> 28.3% (орторомбический,  $a = 0.710787$ ;  $b = 0.96942$ ;  $c = 0.402992$  нм,  $Immm$ ); ● – AlY 2.9% (орторомбический,  $a = 0.390018$ ,  $b = 1.148839$ ,  $c = 0.439962$  нм,  $Cmcm$ )

С помощью программы Diffrac Plus Eva для рентгеновского анализа удалось достаточно точно определить ширину и полуширину пиков, а также смещение брэгговских углов. Изменение ширины пиков указывает на наличии значительных напряжений II рода после механического легирования и их уменьшение в ходе отжига. Фазовый состав порошковой композиции практически не меняется, однако при 300<sup>0</sup>С видны слабые пики зарождающейся фазы AlY. При 400<sup>0</sup>С пики AlY усиливаются.

Полуширина рефлекса алюминия в порошке после механического легирования состава Al-15 мас. % АКЦ равна 0.304<sup>0</sup>, этот параметр после отжига при 300<sup>0</sup>С равен 0.230<sup>0</sup>. Наблюдается сужение пика, что, с полной уверенностью можно отнести к процессу снятия микронапряжений в теле материала. Одновременно происходит заметное смещение положения центра тяжести рефлекса относительно его положения в порошке после механического легирования (78.122<sup>0</sup>) в область значения 78.010<sup>0</sup>.

Подобная процедура была проделана и для пика Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub>. Полуширина пика Al<sub>5</sub>CeNi<sub>2</sub> в порошке после механического легирования состава Al-15 мас. % АКЦ равна 0.476<sup>0</sup>, этот параметр после отжига при 300<sup>0</sup>С равен 0.320<sup>0</sup>. Наблюдаемое сужение пика, как и в первом случае, относится к процессу снятия микронапряжений в теле материала. В данном случае положение центра тяжести рефлекса в порошке после механического легирования находится при значении угла 48.760<sup>0</sup>, а этот же параметр у отожженного материала составляет величину 48.491<sup>0</sup>, происходит определенное смещение положения центра тяжести в область меньшего угла.

На рентгенограммах после отжига при более высоких температурах (рис.3 и 4) наблюдается заметное изменение как ширины пиков, так и их интенсивности, особенно ярко эти изменения наблюдаются при сравнении рентгенограмм материала после отжига при 400 и 500<sup>0</sup>С, что определяет тенденцию изменения фазового состава в сплаве.

Фазовый состав композиции после отжига при 300<sup>0</sup>С (рис.2) и при 400<sup>0</sup>С (рис.3) практически не изменяется, однако при тщательном анализе дифрактограммы после отжига при 400<sup>0</sup> обнаруживаются слабые пики, которые идентифицированы как относящиеся к возникающей фазе Al<sub>4</sub>Ce. Очевидно, что при 400<sup>0</sup>С начинается процесс зарождения мелкодисперсной фазы Al<sub>4</sub>Ce.

Сравнение рентгенограмм после отжига при 400 и 500<sup>0</sup>С позволило установить, что при температуре в области 500<sup>0</sup>С происходит завершение процесса снятия микронапряжений II рода, интенсивность пиков возрастает, снижается уширение. Заметно возрастает интенсивность рефлексов для тех фаз, которые в результате интенсивного энергетического воздействия при механическом легировании имели размер кристаллитов, не позволяющий провести идентификацию их выбранными методами рентгеновского анализа. По мере увеличения температуры отжига происходит рост кристаллитов и, как следствие, изменяется картина дифрактограммы.

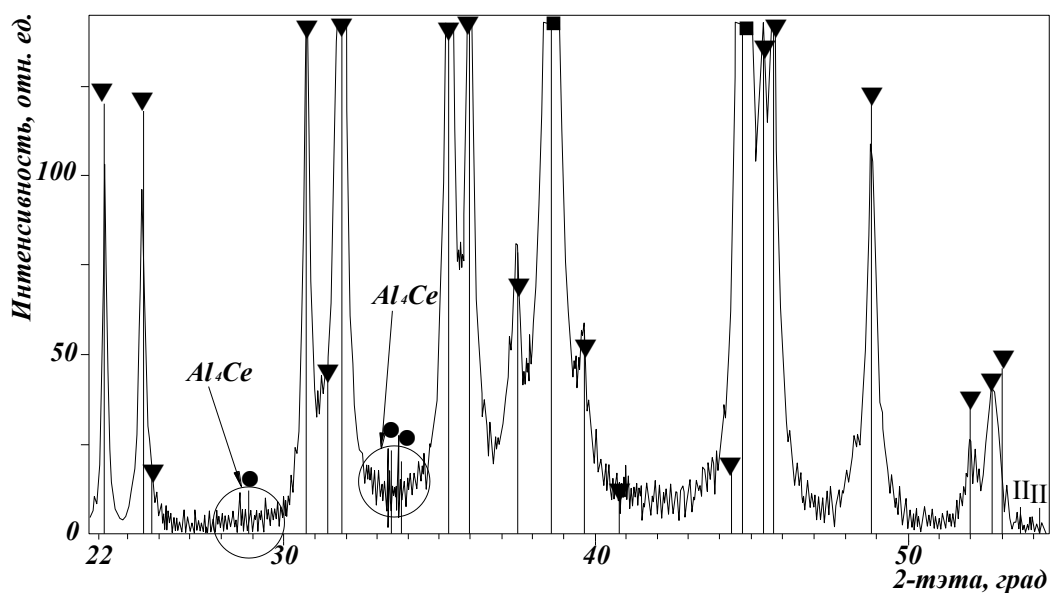


Рис.3. Дифрактограмма механически легированного композиционного материала (Al-15 мас. % АКЦ) после отжига при 400<sup>o</sup>C:  
 ■ – Al 73.7% (кубический,  $a = 0.406823$  нм,  $Fm\bar{3}m$ ); ▼ –  $Al_5CeNi_2$  25.2% (орторомбический,  $a = 0.710787$ ,  $b = 0.96942$ ,  $c = 0.402992$  нм,  $Immm$ ); ● –  $Al_4Ce$  1.1% (тетрагональный,  $a = 0.441707$ ,  $b = 0.441707$ ,  $c = 1.014138$  нм,  $I4mmm$ )

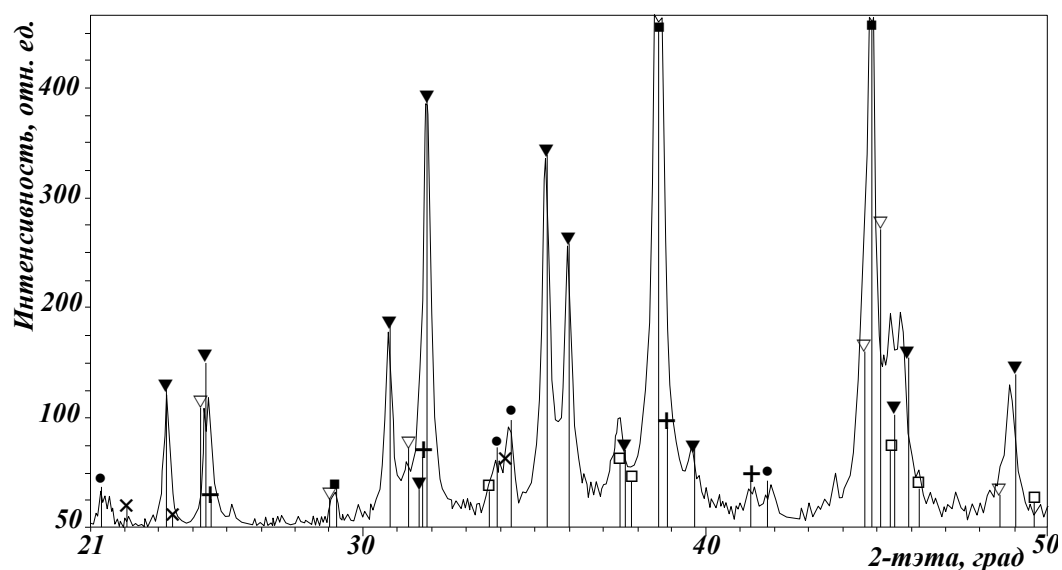


Рис.4. Дифрактограмма механически легированного композиционного материала (Al-15 мас.% АКЦ) после отжига при 500<sup>o</sup>C:  
 ■ – Al (кубический,  $a = 0.406823$  нм,  $Fm\bar{3}m$ ); ▼ –  $Al_5CeNi_2$  (орторомбический,  $a = 0.710787$ ,  $b = 0.96942$ ,  $c = 0.402992$  нм,  $Immm$ ); ● –  $Al_4Ce$  1.1% (тетрагональный,  $a = 0.441707$ ,  $b = 0.441707$ ,  $c = 1.014138$  нм,  $I4mmm$ ); + – AlY (орторомбический,  $a = 0.3884$ ,  $b = 1.1522$ ,  $c = 0.4385$  нм,  $Stct$ ); □ –  $NiAl_{32}O_{49}$  (моноклинный,  $a = 0.9305$ ,  $b = 0.5631$ ,  $c = 1.2098$  нм); ▽ –  $Al_3Ni_2$  (гексагональный,  $a = 0.4065$ ,  $b = 0.4065$ ,  $c = 0.4906$  нм); × –  $Al_3Y_5$  (гексагональный,  $a = 0.887487$ ,  $b = 0.887487$ ,  $c = 0.640819$  нм)

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что проведение отжига позволяет облегчить последующее компактирование разработанных композиционных механически легированных материалов на основе алюминия за счет снятия микронапряжений II рода.

Использование в качестве модели редкоземельной лигатуры и полученные при этом результаты, по нашему мнению, позволяют надеяться, что последующее применение в качестве легирующих добавок индивидуальных редкоземельных металлов не скажется существенно на характеристиках подобных механически легированных композиционных материалов на основе алюминия.

Также о наличии микронапряжений говорит изменение параметров решетки фазовых составляющих. Смещение пиков связано с фазовыми переходами. Так как у нас фазы имеют ГЦК-решетку, то это может быть связано с образованием твердых растворов замещения.

В результате проведенных исследований можно сделать предположение о том, что в случае применения процесса горячего прессования композиционных материалов на основе алюминия, легированных лигатурой, испытанной нами, в компактных изделиях после горячего прессования будут отсутствовать микронапряжения II рода. О полученных результатах исследований с использованием комплекса Gleeble 3800, позволяющего проводить исследования по горячему прессованию, будет сообщено в дальнейшем.

#### **Литература**

1. Benjamin J.S., Volin T.E. // Metallurgical Transactions. 1974. V.5, № 8. P. 1929-1934.
2. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005. 213 с.
3. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
4. Механически легированный сплав Al – Ni – Ln / Ю.В. Кузьмич, Б.М. Фрейдин, И.Г. Колесникова и др. // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 39-45.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
6. Характеристики нанопорошков сплавов Fe-Co в зависимости от условий их формирования / И.Г. Колесникова, Б.М. Фрейдин, Ю.В. Кузьмич, В.И. Серба // Металлы. 2009. № 4. С. 92-95.
7. Курлов А.С., Гусев А.И. Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 19. С. 46-54.
8. Белова Н.С., Ремпель А.А. Синтез наночастиц PbS и определение их размера методом рентгенографии // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 1. С. 7-14.

#### **Сведения об авторах**

##### **Типикина Ирина Игоревна,**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

##### **Кузьмич Юрий Васильевич,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, kuzmich@chemy.kolasc.net.ru

##### **Котов Сергей Анатольевич,**

к.т.н., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

##### **Ганин Сергей Владимирович,**

к.х.н., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

##### **Tipikina Irina,**

Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

##### **Kuzmich Yurii,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kuzmich@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kotov Sergei,**

PhD (Engineering), Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

##### **Ganin Sergei,**

PhD (Chemistry), Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic, Saint Petersburg, Russia

УДК 544.72

## **СВОЙСТВА БЕНТОНИТА ДО И ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АДсорбЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**В.И. Федосеева<sup>1,2</sup>, А.А. Миронова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, Якутск, Россия

<sup>2</sup>Институт мерзлотоведения им. П.И.Мельникова Сибирского отделения РАН, Якутск, Россия

#### **Аннотация**

Методом адсорбции из растворов метиленовой сини показано, что адсорбционная активность бентонита после механоактивации, а также обработки слабой кислотой возрастает. Состав водных вытяжек из образцов свидетельствует о повышении подвижности ионов магния после обработки бентонита. Это, по-видимому, лежит в основе изменения адсорбционной активности бентонита по отношению к метиленовой сини после предварительной его обработки.

#### **Ключевые слова:**

бентонит, адсорбция, активация бентонита, метиленовая синь.

# BENTONITE PROPERTIES BEFORE AND AFTER MECHANOACTIVATION ACCORDING TO THE RESULTS OF ADSORPTION STUDIES

V.I. Fedoseeva<sup>1,2</sup>, A.A. Mironova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.K.Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

<sup>2</sup>P.I. Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

## Abstract

It has been shown by adsorption from solutions of methylene blue that the adsorption activity of the bentonite increases after mechanical and weak acid treatment. The composition of the aqueous extracts of the samples indicates an increase in mobility of magnesium ions after treatment of bentonite. This seems to underlie the changes of bentonite adsorption activity towards methylene blue after pre-processing.

## Keywords:

bentonite, adsorption, activation of bentonite, methylene blue.

При создании композиционных материалов на основе полимеров в качестве модифицирующих добавок часто используются оксиды, нитриды металлов, различные силикаты. Для создания уплотнительных деталей для машин и техники в качестве полимерной основы хорошо себя зарекомендовал политетрафторэтилен (ПТФЭ). Композиционные материалы на его основе имеют улучшенные физико-механические и трибо-технические свойства. Однако физикохимия процесса взаимодействия материала полимерной матрицы с поверхностью частиц наполнителя исследована недостаточно. Химическое влияние модифицирующих полимерную матрицу веществ очевидно и осуществляется на границе раздела фаз, т. е. благодаря химическим свойствам поверхности частиц модификатора и материала полимерной матрицы.

Считается, что ПТФЭ является химически инертным. Тем не менее нами было показано, что частицы ПТФЭ в адсорбционных экспериментах взаимодействуют с метиленовой синью и родамином 6Ж – красителями катионного типа [1] из водного раствора. Объяснить химическую активность ПТФЭ в данном случае можно было наличием положительного заряда адсорбируемых частиц красителя (рис.1), но, главным образом (или в совокупности) с точки зрения возможного осуществления  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения [2] между атомами фтора полимерной цепи и протяженной системой сопряжения адсорбата. Таким образом, химическая активность ПТФЭ в определенных условиях может проявляться.

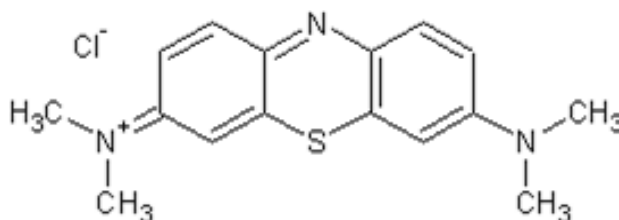


Рис.1. Структура катиона метиленовой сини (МС)

Взаимодействие частиц модифицирующих добавок обусловлено свойствами их поверхности, оценить которые можно с использованием методики адсорбции из растворов, в частности, с применением широко используемой для подобных целей МС. Как известно, при этом в зависимости от природы материалов характер взаимодействия и, соответственно, форма изотерм адсорбции может быть разной. Например, при изучении взаимодействия МС с оксидом алюминия обнаружилось, что изотермы адсорбции имеют S-образный характер, причем взаимодействие осуществляется только при высоких значениях pH, что показано на рис.2. Такая форма изотерм обусловлена, по-видимому, взаимодействием катиона красителя с отрицательно заряженными активными центрами, существующими на поверхности оксида при данных значениях pH. При малых концентрациях доля адсорбированной МС мала, так как катионы могут взаимодействовать и с гидроксильными группами в растворе. Из данного примера видно, что адсорбция МС, с одной стороны, может иметь физический характер, с другой – при адсорбции может проявляться заметное химическое сродство адсорбата и адсорбента, поскольку с понижением температуры (см. рис.2) адсорбция уменьшается.

Целью проведенных нами адсорбционных исследований было выявление причин, обуславливающих изменение степени влияния бентонита (БТ) на свойства композиционного материала на основе ПТФЭ в зависимости от предварительной подготовки модификатора. Исходный бентонит подвергался механической активации (БТ<sub>акт</sub>) в «Активаторе-2S» и обработке слабым раствором соляной кислоты (БТ<sub>н+</sub>). Поверхностные свойства образцов бентонита были изучены также методом адсорбции МС из растворов.

Адсорбция МС на образцах бентонита (БТ, БТ<sub>акт</sub>, БТ<sub>н+</sub>) была изучена в широкой области концентраций при комнатной температуре. Величина адсорбции оценивалась методом УФ-спектрофотометрии по полосам поглощения 245, 290, 665 нм, из которых наиболее интенсивной является последняя. Тем не менее для оценки

концентрации МС использовались и малоинтенсивные полосы, что дает вполне адекватные результаты (рис.3). Количество адсорбированной МС оценивалось по разнице ее концентраций до и после адсорбции. Изотерма адсорбции (см. рис.3) показана только для БТ, поскольку изотермы для БТ<sub>акт</sub>, БТ<sub>н+</sub> имеют такую же форму.

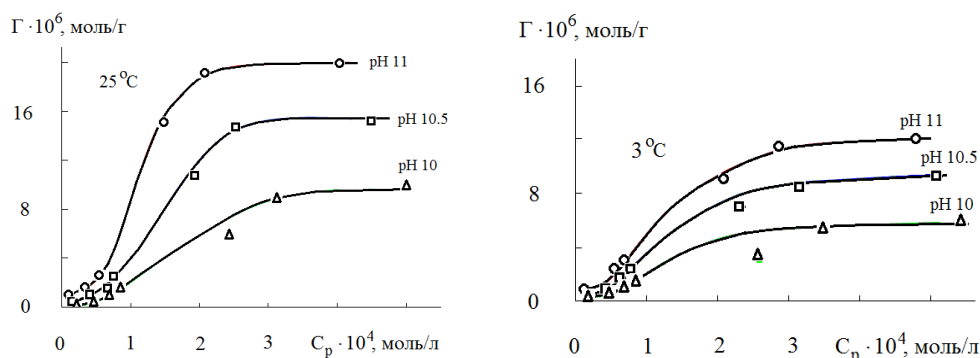


Рис.2. Изотермы адсорбции метиленовой сини на  $Al_2O_3$  в зависимости от pH среды и температуры (эксперименты были выполнены Аммосовой В.Н.)

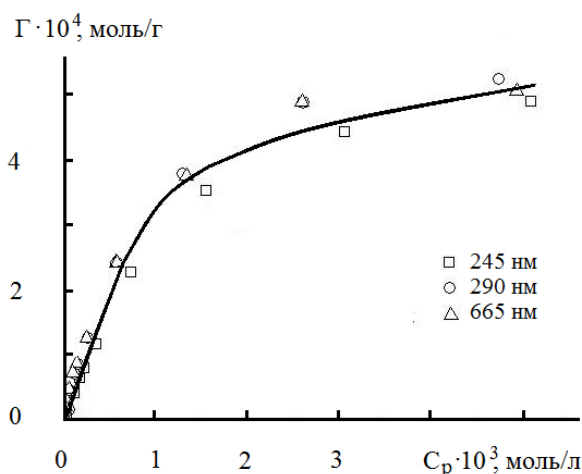


Рис.3. Изотерма адсорбции метиленовой сини на исходном бентоните (БТ)

Как видно из рис.3, изотермы адсорбции выпуклы и подчиняются известному уравнению адсорбции Лэнгмюра  $B \cdot C = \theta / (1 - \theta)$ , где  $B$  – адсорбционная константа;  $C$  – равновесная концентрация;  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбента, равная отношению количества адсорбированного вещества ( $\Gamma$ ) при данной равновесной ( $C_p$ ) концентрации к величине максимального заполнения монослоя ( $\Gamma_m$ ).

Известно, что уравнение адсорбции Лэнгмюра может быть представлено линейной зависимостью  $C/\Gamma = 1/(B \cdot \Gamma_m) + 1/\Gamma_m$ . Уравнение линейной функции позволяет получить численные характеристики поверхностных свойств адсорбентов ( $B$  и  $\Gamma_m$ ), которые приведены в табл., а также оценить величину удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) адсорбента исходя из величины  $\Gamma_m$  и площадки, которую занимает МС на его поверхности ( $106 \text{ nm}^2$  [3])

Согласно этим данным, величина максимального заполнения монослоя после предварительной обработки бентонита в механоактиваторе или кислотой оказалась меньшей, причем в разной степени. Уменьшение удельной поверхности для БТ<sub>акт</sub> могло быть обусловлено тем, что значительное количество самой мелкой его фракции оставалось на стенках барабана активатора. Снижение величины удельной поверхности для БТ<sub>н+</sub> предопределялось декантацией мелкодисперсной фракции вещества в процессе его приготовления. Между тем из табл. видно, что адсорбционное сродство поверхности частиц БТ<sub>акт</sub> и БТ<sub>н+</sub> к МС выше в 2 раза по сравнению с БТ.

Величина максимального заполнения монослоя ( $\Gamma_m$ ), удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), адсорбционные константы ( $B$ ) для исследованных образцов бентонита

Образец	$\Gamma_m$ , моль/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$B$ , л/моль
БТ	$6.32 \cdot 10^{-4}$	403.2	790
БТ <sub>акт</sub>	$1.91 \cdot 10^{-4}$	121.9	1700
БТ <sub>н+</sub>	$3.43 \cdot 10^{-4}$	218.9	1600

Обоснованно считая, что при активации модифицирующей добавки могут происходить химические превращения, получили и проанализировали водные вытяжки из всех образцов бентонита. При центрифугировании водных вытяжек для подготовки их к анализу методом капиллярного электрофореза обнаружилось, что взвеси больше всего в вытяжке из исходного БТ (рис.4), заметно меньше в вытяжке из БТ<sub>H+</sub> и еще меньше для БТ<sub>акт</sub>. Все это хорошо отражается в закономерности изменения удельной поверхности образцов (табл.).

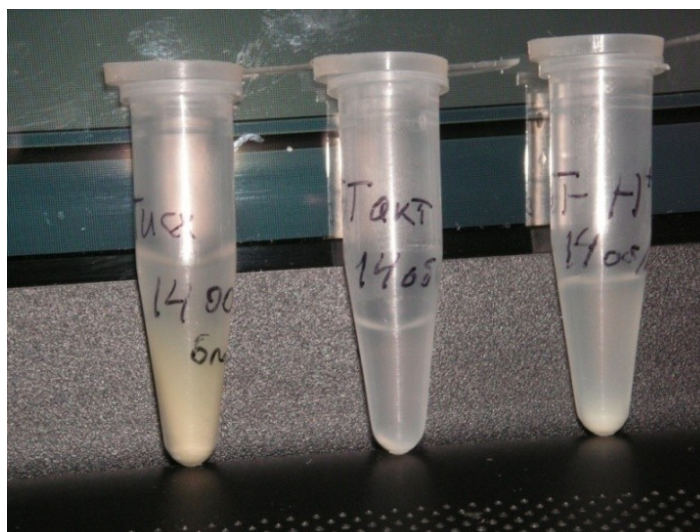


Рис.4. Водные вытяжки БТ после центрифугирования: БТ, БТ<sub>акт</sub>, БТ<sub>H+</sub>.

Результаты анализа водных вытяжек (рис.5) свидетельствуют, что концентрация катионов калия в вытяжке практически не изменяется при механоактивации (БТ<sub>акт</sub>) и несколько уменьшается для БТ<sub>H+</sub>. Последнее может объясняться простым вымыванием обменных катионов при подготовке образца. В большей степени вымывание характерно для ионов натрия, хотя в вытяжке из БТ<sub>акт</sub> содержание натрия также чуть ниже, чем для БТ.

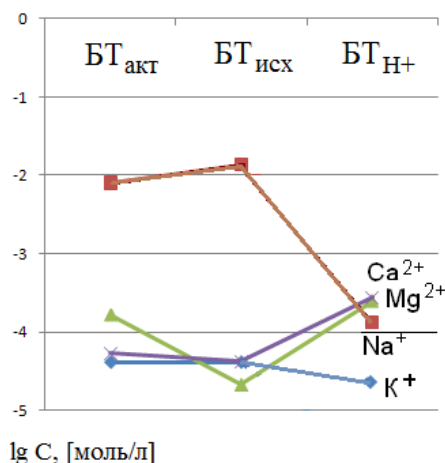


Рис.5. Концентрация (C) катионов в водных вытяжках из образцов бентонитов

Существенное увеличение содержания кальция в вытяжке из БТ<sub>H+</sub> может быть обусловлено поступлением его из кальцита, присутствующего в БТ (засвидетельствовано минералогами лаборатории криолитологии ИМЗ СО РАН). Увеличение почти на порядок концентрации катионов магния в водной вытяжке при двух видах обработки БТ указывает на то, что катионы магния высвобождаются и переходят в вытяжку из октаэдрического слоя монтмориллонита, который, как известно, является главной составляющей частью БТ.

Количество подвижного магния, как видно из рис.5, возрастает при механоактивации и обработке БТ кислотой. В последнем случае высвобождение ионов магния из октаэдрического слоя возможно в результате «последствия» соляной кислоты в процессе получения БТ<sub>H+</sub>. При активации БТ механическим способом возникают нарушения в октаэдрическом слое монтмориллонита. Вероятность этих нарушений очевидна, так как обнаружено изменение полосы валентных колебаний Si-O – связи в ИК-спектре БТ<sub>акт</sub> (рис.6), что свидетельствует о силовых изменениях в связях тетраэдрического слоя.



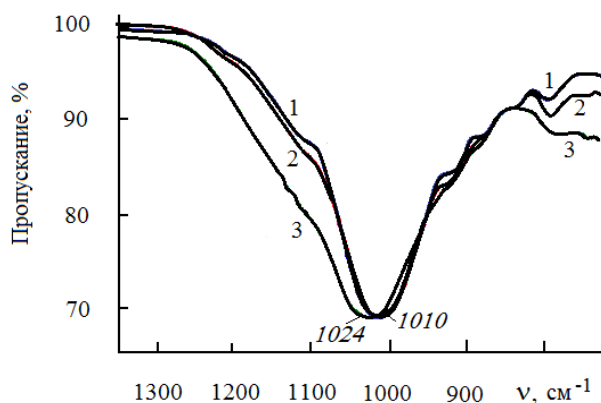


Рис.6. ИК-спектр бентонита:  
1 – БТ; 2 – БТ<sub>H+</sub>; 3 – БТ<sub>акт</sub>

Сопоставление всех полученных результатов позволяет предполагать, что усиление адсорбционного взаимодействия МС с предварительно обработанным тем или иным способом БТ обусловлено увеличением содержания «подвижного» магния, который становится обменным. Координирующая роль катионов магния общеизвестна. Адсорбционное взаимодействие БТ<sub>акт</sub> и БТ<sub>H+</sub> с МС усиливается, по-видимому, за счет донорно-акцепторного взаимодействия магния с адсорбатом.

Присутствие подвижного магния в неорганических наномодификаторах может играть особую роль в структурировании ПТФЭ при создании композиционных материалов на его основе, что проявляется в улучшении эксплуатационных свойств изделий из них. Бесспорно, что ионы магния могут влиять на преобразование вещества полимерной матрицы ПТФЭ через донорно-акцепторное взаимодействие их с атомами фтора, несущими неподеленные пары электронов. Галогенсодержащие органические вещества способны к такому взаимодействию. Так, например, доля донорно-акцепторного взаимодействия в энергии адсорбции хлороформа на оксиде магния составляет 46.7% [4]. Можно предположить, что при наличии в составе веществ атомов фтора донорно-акцепторное взаимодействие магния с галогеном будет более эффективным вследствие сближения размеров взаимодействующих атомов и, соответственно, их орбиталей. По-видимому, благодаря такому взаимодействию оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов хорошо регулируют процесс разложения отходов ПТФЭ [5].

#### Литература

1. Федосеева В.И., Шангареева О.В., Федосеев Н.Ф. Определение удельной поверхности порошка фторопласта ФОРУМ методом адсорбции красителей из растворов // Коллоид. журн. 2006. № 5. С. 711-713.
2. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.
3. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Выща шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. 144 с.
4. Адсорбционные свойства и химия поверхности MgO / С.Н. Ланин, Н.В. Ковалева, Фам Тиен Зунг, К.С. Ланина // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49, № 5. С. 300-305.
5. Внутских Ж.А. Взаимодействие политетрафторэтилена с оксидами и гидроксидами щелочноземельных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2000. 20 с.

#### Сведения об авторах

##### **Федосеева Валентина Ивановна,**

д.х.н., Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова; Институт мерзлотоведения им. П.И.Мельникова СО РАН, г.Якутск, Россия, vifgoreva@gmail.com

##### **Миронова Альвентина Александровна,**

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, г.Якутск, Россия

##### **Fedoseeva Valentina Ivanovna,**

Dr.Sc. (Chemistry), M.K.Ammosov North-Eastern Federal University: P.I.Melnikov Permafrost Institute of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia, vifgoreva@gmail.com

##### **Mironova Al'ventina Alexandrovna,**

M.K.Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

## СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ $Ba_2MgMoO_6$

Я.В. Храмов<sup>1</sup>, А.С. Толкачева<sup>1,2</sup>, С.Н. Шкерин<sup>2</sup>, С.В. Плаксин<sup>2</sup>, В.А. Кочедыков<sup>2</sup>, Э.Г. Вовкотруб<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Институт металлургии и материаловедения, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

### Аннотация

Синтезировано соединение  $Ba_2MgMoO_6$  со структурой двойного перовскита на воздухе. Впервые исследована его структура методами колебательной спектроскопии.

### Ключевые слова:

$Ba_2MgMoO_6$ , перовскит, анодный материал, структура, колебательная спектроскопия.

## SYNTHESIS AND ATTESTATION OF $Ba_2MgMoO_6$

Y.V. Khramtsov<sup>1</sup>, A.S. Tolkacheva<sup>1,2</sup>, S.N. Shkerin<sup>2</sup>, S.V. Plaksin<sup>2</sup>, V.A. Kochedykov<sup>2</sup>, E.G. Vovkotrub<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

### Abstract

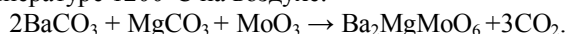
The compound  $Ba_2MgMoO_6$  with double perovskite structure has been obtained in air. Its structure has been investigated by vibration spectroscopy methods for the first time.

### Keywords:

$Ba_2MgMoO_6$ , perovskite, anode materials, structure, vibration spectroscopy.

Соединение  $Ba_2MgMoO_6$  является представителем группы двойных перовскитов с общей формулой  $A_2MMoO_6$  и обладает кубической симметрией  $Fm\bar{3}m$  [1, 2].  $Ba_2MgMoO_6$  является перспективным материалом для применения в твердооксидных топливных элементах в качестве анодного материала, так как обладает повышенной устойчивостью к отравлению сероводородом по сравнению с Ni-керметным анодным материалом [2]. К настоящему моменту наблюдается недостаток информации об этом материале. Задачей представленной работы являлось синтезировать и исследовать структуру  $Ba_2MgMoO_6$  как предварительный шаг большой исследовательской работы.

Соединение состава  $Ba_2MgMoO_6$  синтезировали по твердофазной реакции из стехиометрической смеси  $BaCO_3$ ,  $MgCO_3$  и  $MoO_3$  при температуре  $1200^\circ C$  на воздухе:



Полученные образцы имели изумрудно-зеленый цвет.

Аттестация образцов проведена методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии. Фазовый состав образцов  $Ba_2MgMoO_6$  определяли с помощью прибора *Rigaku* DMAX-2200/PC в  $CuK_\alpha$ -излучении.

Спектры комбинационного рассеяния (*Raman*) изучали с использованием микроскопа-спектрометра *Renishaw* 1000 в зеленом (514.5 нм) излучении: мощность лазера 20 мВт, область используемых волновых чисел от 100 до  $4000\text{ см}^{-1}$ , время интегрирования 10 с. Инфракрасный спектр (ИК) был получен с помощью ИК-Фурье спектрометра *Tensor* 27 при использовании таблеток KBr. Спектральный диапазон волновых чисел  $400\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ .

Согласно результатам рентгенофазового анализа, материал является однофазным (рис. 1).

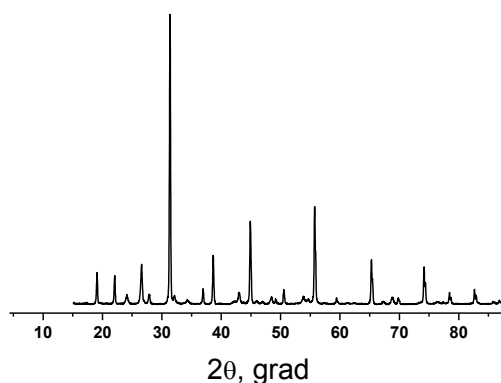


Рис. 1. Дифрактограмма полученного образца  $Ba_2MgMoO_6$

Исследование структуры  $Ba_2MgMoO_6$  методами колебательной спектроскопии проведено впервые. Обнаружены следующие активные колебания в области ИК:  $857$ ,  $816$  и  $600\text{ см}^{-1}$  (рис.2), относящиеся к исследуемому соединению. Колебания частоты  $1438\text{ см}^{-1}$  вызваны присутствием малых количеств не вступившего в реакцию остатков исходного карбоната. Колебания при частотах  $3500$  и около  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловлены условиями съемки спектра (влажностью воздуха).

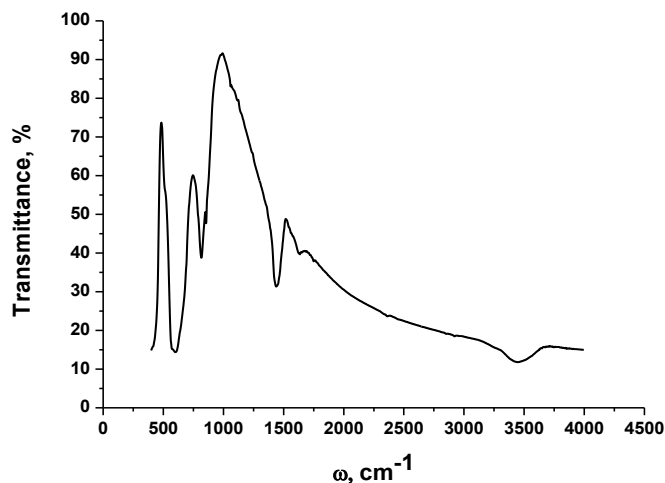


Рис.2. ИК-спектр полученного  $Ba_2MgMoO_6$

В Raman-спектре (рис.3.) не наблюдается колебаний, вызванных ОН-группой, что позволяет предположить отсутствие сорбированной на поверхности образца воды. Наличие отдельстоящих высокоинтенсивных пиков позволяет описывать колебания группировок кристаллической решетки как колебания «свободных» тетраэдров  $MoO_4$  и связей щелочноземельных катионов с кислородом. Обработка полученных результатов продолжается.

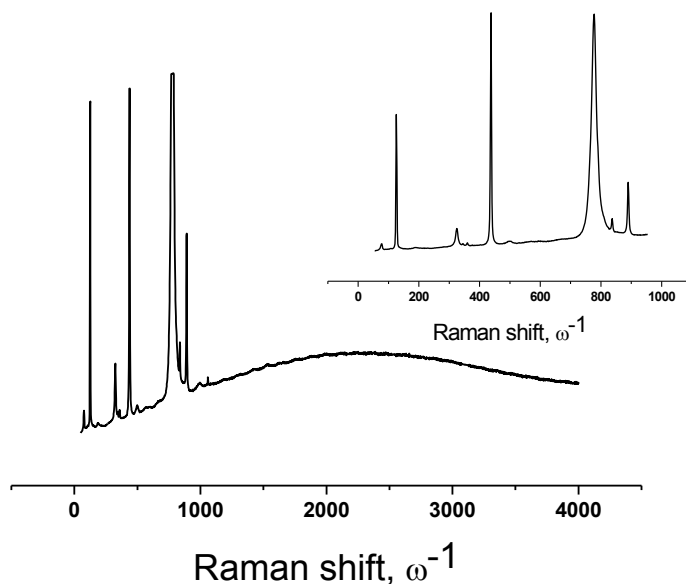


Рис.3. Raman-спектр образца  $Ba_2MgMoO_6$

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят Москаленко Н.И. за химический анализ, Панкратова А.А. за РЭМ анализ и Тютюнник А.П. за помощь в обсуждении полученных данных.

### Литература

1. Structures of ordered tungsten- or molybdenum-containing quaternary perovskite oxides / E.D. Bradley, D.B. Nicholas, R.J. Heather et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 185. P. 107-116.
2.  $A_2MgMoO_6$  ( $A = Sr, Ba$ ) for use as sulfur tolerant anodes / T.G. Howell, C.P. Kuhnell, T.L. Reitz et al. // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 231. P. 279-284.

## *Сведения об авторах*

**Храмцов Ярослав Вячеславович,**

Уральский федеральный университет, г.Екатеринбург, Россия, khramtsov899@gmail.com

**Толкачева Анна Сергеевна,**

к.т.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН г.Екатеринбург, Россия, content@mail.ru

**Шкерин Сергей Николаевич,**

д.х.н., Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН г.Екатеринбург, Россия, shkerin@mail.ru

**Плаксин Сергей Владимирович,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН г.Екатеринбург, Россия, plaksin@ihte.uran.ru

**Кочедыков Виктор Анатольевич,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН г.Екатеринбург, Россия, V.kochedykov@ihte.uran.ru

**Вовкотруб Эмма Гавриловна,**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН г.Екатеринбург, Россия, E.vovkotrub@ihte.uran.ru

**Khramtsov Yaroslav Vyacheslavovich,**

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia, khramtsov899@gmail.com

**Tolkacheva Anna Sergeevna,**

PhD (Engineering), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, content@mail.ru

**Shkerin Sergey Nikolaevich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, shkerin@mail.ru

**Plaksin Sergey Vladimirovich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, plaksin@ihte.uran.ru

**Kochedykov Victor Anatolevich,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, V.kochedykov@ihte.uran.ru

**Vovkotrub Emma Gavrilovna,**

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, E.vovkotrub@ihte.uran.ru

УДК 539.216.2

## **АНОДНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ**

**А.М. Шульга, А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, Е.Я. Ханина, Н.М. Яковлева**

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

### **Аннотация**

Работа посвящена получению нанопористых оксидных пленок на поверхности ниобия и тантала при анодировании в водных и безводных фтор- и нитратсодержащих электролитах. Были выявлены оптимальные условия анодирования, при которых вид кинетических зависимостей плотности тока и напряжения отвечают формированию регулярно-пористой оксидной пленки. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) подтверждена пористая морфология анодно-оксидной пленки (АОП) с диаметрами до 40 нм для оксида ниобия и до 50 нм для оксида тантала. Показано, что сформированные в оптимальных условиях пористые АОП как на ниобии, так и тантале проявляют высокую коррозионную стойкость и антибактериальную активность.

### **Ключевые слова:**

*анодирование, анодно-оксидные пленки, наноструктурированный, пористый, тантал, ниобий.*

## **ANODIC SURFACE NANOSTRUCTURING OF TANTALUM AND NIOBIUM**

**A.M. Shulga, A.N. Kokatev, K.V. Stepanova, E.I. Khanina, N.M. Iakovleva**

*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

### **Abstract**

The study is dedicated to fabrication of nanoporous oxide films on niobium and tantalum samples by anodizing in aqueous and non-aqueous electrolytes with the addition of fluoride and nitrate. Optimum anodizing conditions have been developed.

Current and voltage transients curves correspond to the formation of a regular porous oxide film. SEM and AFM analysis proved the anodic oxide layer to have porous morphology with pore diameters up to 40 nm for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and up to 50 nm for tantalum. It was shown that the porous AOF demonstrate a high corrosion resistance and antibacterial activity.

**Keywords:**

*anodizing, anodic oxide films, nanostructuring, porous, tantalum, niobium.*

В настоящее время наибольшее распространение для изготовления хирургических имплантатов получили титан и ряд его сплавов, прежде всего из-за высокой биосовместимости, малого коэффициента линейного расширения, а также нетоксичности. В восстановительной хирургии используется также тантал благодаря высокой механической прочности и абсолютной биосовместимости.

Для улучшения остеоинтеграции имплантатов, как правило, предлагается модификация их поверхности. Одним из перспективных методов для этого может явиться анодирование, приводящее к формированию на поверхности имплантата микро - и/или наноструктурированного оксидного слоя [1].

В ряде работ [2-5] было показано, что при анодировании таких металлов, как тантал и ниобий, во фторсодержащих электролитах возможен рост поверхностной оксидной пленки регулярно-пористой морфологии. Интерес к анодному наноструктурированию не только поверхности тантала, но и более дешевого ниобия обусловлен тем, что АОП, сформированные на Nb и Ta, могут явиться переходным слоем с хорошей адгезией к подложке, позволяющим улучшить приживаемость имплантатов.

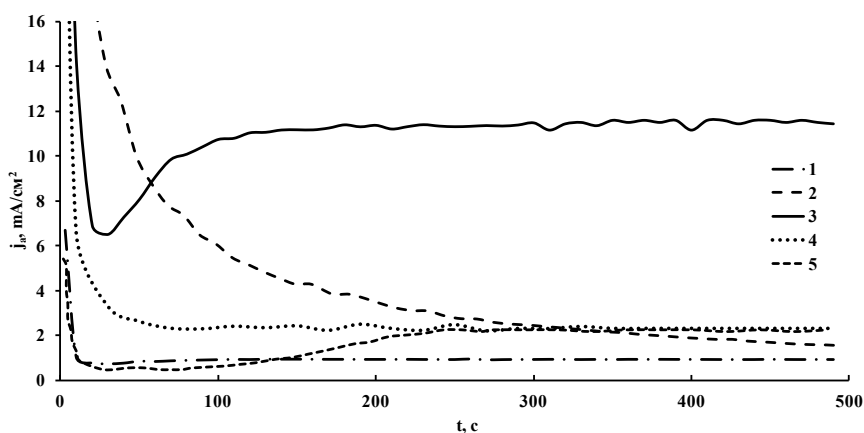
Целью данной работы являлось обобщение результатов получения анодно-оксидных пленок (АОП) на поверхности тантала и ниобия, а также оценка их коррозионной стойкости и антибактериальной активности.

Объектами исследования являлись образцы из ниобиевой и танталовой фольги. Изучение особенностей формирования оксидных пленок проводилось с использованием различных режимов, сочетающих гальваностатическую и вольтстатическую стадии. Использовались водные и безводные электролиты с содержанием как фтористой, так и нитратной компоненты (1 – 1М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 1% HF, 2 – 0.2М NH<sub>4</sub>F + этиленгликоль + 5% H<sub>2</sub>O, 3 – 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1% HF, 4 – 0.2М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + этиленгликоль + 3%H<sub>2</sub>O, 5 – 0.2М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + этиленгликоль). Было выполнено изучение влияния электрических параметров анодирования, состояния поверхности металла, состава электролита на кинетику роста оксидных пленок. Дополнительно было проведено сравнение особенностей анодирования в аналогичных электролитах образцов Al, Ti и сплава Ti-40%Al.

Электрохимическое окисление образцов осуществлялось в двух- и трехэлектродных ячейках с танталовыми электродами при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовалась платиновая проволока. Кинетические зависимости  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$  регистрировались с помощью электронного цифрового самописца Эрбий 7115.

Строение поверхности оксидных пленок изучалось методами сканирующей электронном микроскопии (JSM-6480LV) и атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (ОАО «НТ МДТ»). Оценка биосовместимости анодированных образцов проводилась путем измерения потенциалов разомкнутой цепи (ПРЦ) в процессе выдержки в физиологическом растворе Рингера – Локка. Для установления антибактериального действия образцов оксидных покрытий использовались суточные тестовые культуры *Staphylococcus epidermidis* (стафилококка эпидермального) и *Escherihia coli* (кишечной палочки) в исходной концентрации 5000 и 10000 кое /мл.

Как следует из рисунка, ход кинетических зависимостей для всех исследуемых образцов типичен для формирования самоорганизованных наноструктурированных и нанотрубчатых АОП.



Зависимость плотности тока от времени анодирования:

1 – Nb в электролите 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1%HF, U<sub>a</sub> = 20В, t<sub>a</sub> = 1 ч; 2 – Ta в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.2 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, U<sub>a</sub> = 40В, t<sub>a</sub> = 20 мин, скорость роста напряжения 1 В/с; 3 – Ti в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.25% NH<sub>4</sub>F, ВСП, U<sub>a</sub> = 60В, t<sub>a</sub> = 23 ч; 4 – Ti-40%Al в электролите 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15%HF, U<sub>a</sub> = 20В, t<sub>a</sub> = 20 мин; 5 – Al в электролите 3%С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub> U<sub>a</sub> = 40В, t<sub>a</sub> = 2 ч

Исследования морфологии поверхности образцов методами СЭМ и АСМ показали, что при анодировании Al и Ti-40%Al имеет место образование нанопористых оксидных пленок. При анодировании образцов титана в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.25% NH<sub>4</sub>F образуется нанотрубчатый АОП с диаметрами трубок порядка 90 нм и слабой адгезией к металлической подложке. При анодировании тантала в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.2M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> формируется оксидный слой, содержащий регулярные поры с диаметрами от 20 до 50 нм. Анодирование Nb в водном фторсодержащем электролите на основе серной кислоты приводит к формированию оксидного слоя, характеризующегося слабоупорядоченной нанопористой структурой. На поверхности пористого оксидного слоя наблюдаются округлые образования размером до 150 нм, а также выходы разупорядоченных пор диаметром в диапазоне от 20 до 40 нм.

Оценка коррозионных свойств АОП, сформированных на всех исследованных образцах, показала, что для анодированных образцов Ta, Nb, Ti, Ti-Al равновесные значения ПРЦ крайне незначительно отличаются от нуля, что свидетельствует о хорошей коррозионной стойкости в физиологическом растворе. Показано, что равновесное значение ПРЦ для алюминия много меньше, чем для других металлов, что свидетельствует о большей коррозионной активности алюминия. Однако после нанесения пористой АОП на Al коррозионная стойкость улучшается.

Была проведена оценка антимикробной активности наноанодированного тантала и ниобия. Результаты исследования *in vitro* показали уменьшение на порядок числа колоний как грамположительных (золотистый стафилококк), так и грамотрицательных (кишечная палочка) бактерий на наноструктурированных поверхностях ниобия, тантала и титана.

Таким образом, разработаны оптимальные условия формирования наноструктурированной оксидной пленки при анодировании тантала и ниобия. Установлена их высокая коррозионная стойкость в растворе, моделирующем плазму крови, а также антибактериальная активность, что подтверждает перспективность их применения как покрытия биосовместимых имплантатов.

Работа выполнена при поддержке гранта «У.М.Н.И.К.» (Соглашение № 2602ГУ2/2014 от 01.07.2014 г.)

#### Литература

1. Study on the anticorrosion, biocompatibility, and osteoinductivity of tantalum decorated with tantalum oxide nanotube array films / N. Wang, H. Li, J. Wang, S. Chen, Y. Ma, Z. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 4516-4523.
2. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki // Electrochemistry Communications. 2005. Vol. 7. P. 97-100.
3. Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events / J. Choi, J.H. Lim, S. Rhob, D. Jahng, J. Lee, K.J. Kima // Talanta. 2008. Vol. 74. P. 1056-1059.
4. Formation of niobium oxide film with duplex layers by galvanostatic anodization / H.-K. Kim, J.E. Yoo, J. Park, E.W. Seo, J. Choi // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. Vol. 33. P. 2675-2678.
5. Nitrates: A new class of electrolytes for the rapid anodic growth of self-ordered oxide nanopore layers on Ti and Ta / W. Wei, R. Kirchgeorg, K. Lee, S. So, P. Schmuki // Phys. Status Solidi RRL. 2011. P. 1-3.

#### Сведения об авторах

**Шульга Алиса Михайловна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, shulga.alisa@gmail.com

**Кокатев Александр Николаевич,**

к.т.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nelan-oxid@bk.ru

**Степанова Кристина Вячеславовна,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Ханина Елена Яковлевна,**

к.х.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, ohanina@sampo.ru

**Яковлева Наталья Михайловна,**

д.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, nmyakov@gmail.com

**Shulga Alisa Mihailovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, shulga.alisa@gmail.com

**Kokatev Aleksandr Nikolaevich,**

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oxid@bk.ru

**Stepanova Kristina Vyacheslavovna,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, lady.cristin4ik@yandex.ru

**Khanina Elena Yakovlevna,**

PhD (Chemistry), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, ohanina@sampo.ru

**Iakovleva Natalia Mikhailovna,**

Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nmyakov@gmail.com

## СЕКЦИЯ 5

# ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ЭКОНОМИКА И ЭКОЛОГИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 669.015.2:21/23

### РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОСМИЯ ИЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

*Н.С. Арешина, А.Г. Касиков*

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

#### Аннотация

Изучено распределение осмия в процессах переработки селенсодержащих продуктов очистки металлургических газов медно-никелевого производства и предложены способы его концентрирования. Показано, что переработка растворов промывной кислоты и газоходных конденсатов с применением методов экстракции, сорбции, осаждения и цементации сопровождается рассеиванием осмия по промежуточным продуктам. Попутное концентрирование осмия обеспечивается в процессе экстракционной регенерации серной кислоты смесями на основе третичных аминов, а также при сорбционной очистке от цинка с применением высокоосновных анионитов. Глубокое извлечение этого элемента достигается сорбцией на смоле Purolite S920 или экстракцией реагентом на основе предельных углеводородов после его предварительного окисления. Переработка селенового кека с точки зрения извлечения осмия позволяет исключить его безвозвратные потери путем переработки остатка сульфитного вскрытия в одном из процессов основной технологии.

#### Ключевые слова:

*осмий, селен, экстракция, сорбция, осаждение.*

### DEVELOPING OF METHODS FOR OSMIUM RECOVERY FROM SELENIUM-CONTAINING PRODUCTS OF METALLURGICAL GAS SCRUBBING

*N.S. Areshina, A.G. Kasikov*

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

#### Abstract

Osmium distribution in selenium-containing products from the copper-nickel processes of gas scrubbing system have been examined to develop methods for osmium concentration. It has been shown that processing of wash acid solutions and gas-duct condensates using traditional methods of solvent extraction, sorption, precipitation, and cementation results in dissipation of osmium among the intermediate products. Osmium concentration can be achieved in the process of sulphuric acid recovery with mixtures based on tertiary amines, as well as in sorption purification from zinc using high-base anionites. Deep osmium extraction can be achieved via sorption on Purolite S920 resin or via solvent extraction with an acidified reagent based on saturated hydrocarbons. Irrecoverable losses of osmium from selenium cake can be eliminated by incorporating the stage of sulphite decomposition residue processing in the main technology.

#### Keywords:

*osmium, selenium, extraction, sorption, precipitation.*

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам осмий применяется в химической промышленности, приборостроении, точном машиностроении, медицине и других областях, однако отсутствие стабильного производства отрицательно сказывается на количественных показателях потребления этого металла. С учетом того, что на территории Российской Федерации основным сырьевым источником осмия являются сульфидные медно-никелевые руды, разработка способов его извлечения является одним из важных направлений решения задачи эффективной переработки промежуточных продуктов технологии.

В пылегазовую фазу пирометаллургических процессов при переработке медно-никелевого сырья переходит не менее 50% осмия, поступившего в технологический цикл, однако в настоящее время этот элемент в готовую продукцию на ОАО «Кольская ГМК» не извлекается.

На Кольской ГМК для утилизации обжиговых газов, прошедших мокрую очистку и содержащих, среди прочих, соединения осмия, реализовано производство серной кислоты контактным методом. Основными побочными продуктами сернокислотных отделений являются селенсодержащие растворы промывной серной кислоты и сильноокислые газоходные конденсаты, а также собственно селеновые кеки. Образующиеся некондиционные растворы частично используются в технологии после сорбционной очистки на анионообменной смоле АМП или подлежат нейтрализации и сбросу, а селеновые кеки направляются на переработку для получения селеновой продукции за пределы предприятия.

Исследования, проведенные авторами, позволили предложить ряд перспективных направлений утилизации перечисленных выше селенсодержащих продуктов мокрой очистки газов. Так, для растворов может быть организована индивидуальная или совместная переработка с применением методов экстракции, сорбции или цементации, позволяющая использовать очищенные растворы в основной технологии или получать дополнительную товарную продукцию [1-3]. Разработаны также варианты гидрометаллургической переработки селеновых кеков на предприятии с получением богатого селенового концентрата или технического селена [4].

В данной работе исследовано поведение осмия при переработке селенсодержащих продуктов сернокислотных отделений и разработаны способы извлечения и концентрирования этого элемента.

Проведенное опробование показало, что содержание осмия в растворах промывной серной кислоты находится на уровне  $(3.0-5.0) \cdot 10^{-3}$  г/л, в то время как в газоходных конденсатах может достигать  $(8.0-9.0) \cdot 10^{-3}$  г/л. Согласно литературным данным, осмий может присутствовать в растворах газоочистки в виде различных соединений Os(II), Os(IV) и Os(VI), образуя сульфатные, сульфитные и хлоридные полиядерные комплексы [5-7]. Эти соединения обладают различной способностью к извлечению их экстракционными, сорбционными и осадительными методами, а количественные соотношения между ними в каждом конкретном случае определяются анионным фоном растворов. Кроме того, в растворах первоначально может присутствовать Os(VIII), поступающий с газовым потоком.

Ранее авторами разработана схема утилизации растворов промывной кислоты, обеспечивающая регенерацию  $H_2SO_4$  экстракцией смесями на основе третичных аминов, концентрирование осмия и рения в оборотном экстрагенте и использование продуктов переработки в основной технологии [1]. В результате дополнительных исследований изучена возможность вовлечения в экстракционную переработку высококонцентрированных по серной кислоте газоходных конденсатов, а также предложен способ цементационной очистки от селена растворов в широком диапазоне концентраций серной кислоты для исключения попадания селена в растворы электролиза меди [2].

Изучение экстракции различных форм осмия смесями, состоящими из триалкиламина и октанола-2 в пределах концентраций 100-1200 г/л  $H_2SO_4$ , показало, что в общем случае коэффициенты распределения осмия снижаются с ростом концентрации серной кислоты, что, вероятно, обусловлено как преимущественным образованием неэкстрагируемых сульфитных и хлоридных соединений осмия, так и усилением конкурирующего влияния экстракции  $H_2SO_4$ . В растворах, содержащих хлоридные соединения, коэффициент распределения снижался с ростом концентрации серной кислоты от 61.0 до 8.2 (максимальная степень извлечения 85.9%), наличие сернистого газа в растворе, содержащем  $Cl^-$ -ион, способствовало частичному восстановлению осмия до инертных хлоридных и сульфитных комплексов во всем диапазоне концентраций (коэффициент распределения снижался от 31.8 до 7.7). Извлечение осмия при экстракции данной смесью из реальных растворов промывной кислоты и газоходных конденсатов составило 50-70% в хлоридсодержащей среде и 10-12% при повышении концентрации  $H_2SO_4$  более 800 г/л и снижении содержания  $Cl^-$ -иона до фоновых в газоходных конденсатах. Усреднение растворов промывной кислоты и конденсатов, обеспечивающее корректировку их кислотности и содержания хлорид-иона, сопровождается частичной лабильзацией инертных соединений осмия. Это позволяет в процессе экстракционной регенерации серной кислоты обеспечить попутное малозатратное концентрирование осмия из объединенных растворов. Вывод экстрагента определяется насыщением по суммарному содержанию осмия и рения 1.0 г/л, а последующее извлечение осмия осуществляется с применением гидротермальной отгонки после предварительной нейтрализации.

Изучено распределение осмия в процессах очистки растворов различной кислотности от селена методами осаждения и цементации на медьсодержащих реагентах. Установлено, что независимо от концентрации серной кислоты осмий практически количественно остается в растворе. Показано также, что при самопроизвольном осаждении селенсодержащей фазы в результате снижения концентрации серной кислоты или при восстановлении серосодержащим реагентом с твердой фазой осаждается до 35% осмия от исходного. Полученные осадки содержали 0.13-1.0% осмия, что позволяет считать их достаточно богатым осмиевым концентратом.

Таким образом, переработка растворов газоочистки с применением методов экстракции, осаждения и цементации сопровождается в большей или меньшей степени рассеиванием осмия по промежуточным продуктам. Для обеспечения глубокого избирательного извлечения этого элемента необходимо предварительное окисление инертных соединений до  $OsO_4$ , после чего возможно проведение экстракции реагентом на основе предельных углеводородов согласно запатентованному ранее способу [8].



Альтернативой схемам переработки растворов газоочистки, состоящим их нескольких стадий, является действующий в настоящее время на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» сорбционный способ. Растворы подвергаются очистке от цинка на анионообменной смоле АМП, после чего могут быть использованы в ряде технологических процессов, при этом на ионообменном материале концентрируется до 40% осмия, содержащегося в них. Авторами исследована возможность сорбционного извлечения цинка и осмия из высокоселенистых растворов газоочистки ионитами компании Purolite Limited с различной основностью и функциональными группами.

Установлено, что для извлечения цинка наиболее эффективно применение гелевых высокоосновных анионитов PFA600/4740 и PFA460/4783, при этом рост содержания  $Cl^-$  способствует сорбции на смоле как цинка, так и осмия. Однако извлечение осмия при повышении концентрации  $Cl^-$  до 10 г/л не превышало 45%, что сопоставимо с применением смолы АМП. Более высокая степень извлечения осмия (82.3-99.8% в зависимости от содержания  $Cl^-$ ) достигается с использованием хелатообразующего сорбента S920, содержащего тиомочевинные группы, но, так как этот материал не обеспечивает достаточно высокое извлечение цинка, целесообразность его применения определяется необходимостью целевого извлечения осмия из раствора. Ионит S920 способен сорбировать значительное количество селена, который отделяется от осмия десорбцией 20%-м раствором сульфата натрия при повышенной температуре, и это позволяет получать при многократном использовании смолы богатый осмиевый концентрат. Таким образом, ионообменный материал подбирается в зависимости от постановки технологической задачи, однако во всех случаях переработка осмийсодержащих концентратов осуществляется по известным технологиям с применением метода гидротермальной отгонки [9, 10].

Предложенная ранее схема получения технического селена из кеков сернокислотного отделения включает гидрохимическое обогащение для отделения основной массы примесей цветных металлов, сульфитное вскрытие обогащенного продукта и осаждение технического селена [11]. Анализ на содержание благородных металлов, выполненный масс-спектрометрическим методом, показал, что за исключением серебра благородные металлы, в том числе и осмий, концентрируются в остатке гидрохимического обогащения, а затем в остатке сульфитного вскрытия. По мере переработки кеков содержание осмия в твердой фазе увеличивается более чем в четыре раза, однако остаток сульфитного вскрытия не является достаточно богатым концентратом для индивидуальной переработки. Согласно данным рентгенофазового анализа, остаток состоит преимущественно из оксида никеля(II), поэтому может быть переработан в действующем процессе обжига никелевого концентрата в печах «кипящего слоя». При этом платиновые металлы будут концентрироваться в огарке, а осмий с газовой фазой будет поступать в сернокислотное отделение и улавливаться промывной серной кислотой.

Анализ и систематизация полученных данных по распределению осмия в перспективных процессах переработки селенсодержащих продуктов газоочистки (табл.) позволяет утверждать, что наиболее высокая степень извлечения осмия достигается в процессах, направленных на избирательное извлечение этого металла (экстракционное извлечение осмия после окисления; сорбция на хелатообразующем ионите), которые, однако, не обеспечивают комплексную переработку растворов.

Извлечение осмия в перспективных процессах переработки селенсодержащих продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК»

Промежуточный продукт	Процесс	Операция	Извлечение осмия, %
Промывная кислота и газоходные конденсаты	Экстракционная регенерация серной кислоты	Экстракция смесью ТАА + октанол-2	В экстракт 50-70%
		Очистка от селена	Уменьшение кислотности, фильтрование
	Сорбционная очистка	Восстановление $Na_2SO_3$	В осадок 30-35%
		Цементация на медьсодержащем реагенте	В цементат <1.0%
		Сорбция ионитом PFA460/4783	В ионит 30-45%
		Сорбция ионитом S920	В ионит 82-99%
	Избирательная экстракция осмия	Окисление осмия и экстракция предельными углеводородами	В экстракт 90-95%
Селеновый кек	Получение технического селена	Гидрохимическое обогащение	В остаток >99%
		Сульфитное вскрытие	В остаток > 99%

В процессе экстракционной регенерации серной кислоты из объединенных растворов промывной кислоты и газоходных конденсатов происходит попутное малозатратное извлечение этого металла в экстракт наряду с рением, что позволяет сконцентрировать осмий для дальнейшего получения товарной осмиевой продукции. Попутное концентрирование осмия обеспечивается также в сорбционном процессе очистки растворов от цинка с использованием анионообменных смол, в то время как применение осадительных методов селеноочистки сопровождается рассеиванием металла по промежуточным продуктам. Переработка селенового кека с точки зрения извлечения осмия позволяет исключить его безвозвратные потери путем переработки остатка сульфитного вскрытия в одном из процессов основной технологии.

Полученные данные могут быть использованы на практике для прогнозирования поведения осмия при выборе наиболее рациональных путей утилизации селеносодержащих промежуточных продуктов газоочистки.

## Литература

1. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, М.В. Кудряков, О.А. Хомченко // Химическая технология. 2004. № 6. С. 25-31.
2. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, И.Э. Мальц, Т.Р. Зенкевич // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 62-65.
3. Перспективы расширения применения сорбционных процессов при переработке промежуточных продуктов ОАО «Кольская ГМК» / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, Е.Г. Багрова, И.Э. Мальц // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: материалы науч. конф. (Санкт-Петербург, 03-06 июня 2013г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 6-8.
4. Гидрометаллургическая переработка селеновых кеков медно-никелевого производства / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, С.В. Дрогобужская, К.М. Волчек // Химическая технология. 2013. № 11. С. 651-657.
5. Behaviour of Os(IV) aquachloro and aquachlorohydroxo complexes in solvent extraction from sulphuric acid media / A. Mayboroda, H. Lang, I. Troshkina, A. Chekmarev // Proceeding of the International Solvent Extraction Conference-ISEC. 2002. P. 928-933.
6. Химия осмия в сульфитных и сульфито-селенитных системах / К.А. Большаков, Н.М. Синицин, Н.М. Боднар, С.Р. Данилов, В.П. Зайцев, С.А. Макаров, А.С. Соломонова // Химия, технология, анализ и перспективы применения осмия и его соединений: сб. тр. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 84-91.
7. Поведение осмия при экстракции рения из сернокислых растворов / З.С. Абишева, Н.М. Боднар, Т.Н. Букуров, Т.М. Буслаева, И.А. Блайда // Цветные металлы. 1994. № 9. С. 33-35.
8. Пат. 2291840 Рос. Федерация, МПК C01G 47/00, 55/00 (2006.01). Способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты / Касиков А.Г., Арешина Н.С., Петрова А.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И.В.Тананаева Кол. науч. центра РАН. № 2005108797/15; заявл. 28.03.2005; опубл. 20.01.2007, Бюл. № 2.
9. Пат. 2044084 Рос. Федерация, МПК C22B 11/00. Способ переработки осмийсодержащих продуктов / Грейвер Т.Н., Кассациер Э.Л., Вергизова Т.В., Худяков В.М., Хайдов В.В., Ломоносов В.Н., Кулакова А.А.; Комбинат «Североникель» Российского государственного концерна по производству цветных и драгоценных металлов «Норильский никель». № 93029490/02; заявл. 15.06.1993; опубл. 20.09.1995, Бюл. № 26.
10. Пат. 2131939 Рос. Федерация, МПК C22B 11/00, 3/24. Способ извлечения осмия из ионообменной смолы / Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И.В.Тананаева Кол. науч. центра РАН; ОАО Комбинат «Североникель». № 98111992/02; заявл. 22.06.1998, опубл. 20.06.1999, Бюл. № 17.
11. Гидрометаллургическая переработка селеновых кеков медно-никелевого производства / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, С.В. Дрогобужская, К.М. Волчек // Химическая технология. 2013. № 11. С. 651-657.

## Сведения об авторах

### **Арешина Наталья Станиславовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, areshina@chemy.kolasc.net.ru

### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kasikov@chemy.kolasc.net.ru

### **Areshina Natalya Stanislavovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, areshina@chemy.kolasc.net.ru

### **Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kasikov@chemy.kolasc.net.ru

## ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ И ТУФОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

*С. Е. Баранцева, И.А. Левицкий, А.И. Позняк*

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

### Аннотация

Приведены результаты исследования в области синтеза керамических материалов строительного назначения с использованием в качестве компонента сырьевых композиций базальтов и туфов. Установлено, что введение базальта в керамические массы плиток для внутренней облицовки стен способствует повышению механической прочности при изгибе на 20-25%. Использование базальта в массах для получения керамогранита в количестве 7.5%<sup>1</sup> способствует повышению механической прочности при изгибе до 60 МПа, а сапонитсодержащего туфа в количестве 10% – до 45 МПа. Структура керамических образцов с использованием базальтовой породы отличается более выраженной кристалличностью, равномерным распределением составляющих элементов по сравнению со структурой материалов базовых составов, что обеспечивает улучшение их критериальных физико-химических свойств.

### Ключевые слова:

*базальт, туф, керамические плитки, керамогранит, водопоглощение, механическая прочность, структура, фазовый состав.*

## OPPORTUNITIES AND PROSPECTS OF USING OF THE REPUBLIC OF BELARUS BASALTS AND TUFFS FOR PRODUCTION OF BUILDING CERAMICS

*S.E. Barantseva, I.A. Levitskii, A.I. Poznyak*

*Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

### Abstract

The results of the study on the synthesis of ceramic materials for construction application using of basalts and tuffs as a raw materials, are presented. It has been found, that introduction of basalt in ceramic masses for tiles of interior wall facing contributes to increase the mechanical bending strength by 20–25%. The use of basalt in the masses to produce porcelain tiles in the amount of 7.5% improves the mechanical bending strength up to 60 MPa, and saponite containing tuff in an amount of 10 % – to 45 MPa. Structure of ceramic samples using basalt rock has a more pronounced crystallinity, a uniform distribution of constituent elements compared with the structure of the base material composition that provides their improved criterial physicochemical properties.

### Keywords:

*basalt, tuff, ceramic tile, clinopyroxene, water absorption, mechanical strength, structure, phase composition.*

В настоящее время для Республики Беларусь весьма актуальным является вовлечение в керамическое производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых, более полное использование сырья осваиваемых месторождений, а также разработка безотходных технологий, связанных с добычей полезных ископаемых.

Целью настоящего исследования является оценка возможности использования отечественных базальтов вендской трапповой формации и сапонитовых туфов при производстве строительных керамических изделий, в частности плиток для внутренней облицовки стен и настила полов.

Базальты вендского (неопротерозойского) возраста известны в юго-западной части Беларуси в пределах Брестской области [1]. Эти породы формационно относятся к траппам Вольинско-Брестской магматической провинции (ВБП), которая имеет ранг крупной магматической провинции и широко распространена на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы [2]. ВБП расположена на территории Польши, Беларуси, Украины и Молдовы. Глубина залегания базальтов в пределах провинции значительно колеблется. В Беларуси вендские базальты залегают на разной глубине: 40-150 м в Ивановском и Пинском районах; 150-300 м – в Волковысском, Дрогичинском, Малоритском районах и 600-1500 м – в Брестском и Кобринском районах Брестской области.

Туфы, залегающие среди покровов базальтов вендского (неопротерозойского) возраста, в формационном отношении также относятся к траппам Вольинско-Брестской магматической провинции (ВБП) юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы [3]. Глубина залегания туфов варьирует аналогично залеганиям базальтов. Туфы и базальты по химическому и минеральному составу являются ценным перспективно-потенциальным сырьем для силикатной промышленности, поэтому в 2016-2017 гг. в Республике Беларусь планируется проведение геологоразведочных (поисково-оценочных) работ на намеченных перспективных участках их залегания.

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание.

Известно [4], что горные породы основного состава (базальты, диабазы, габбро-диабазы и др.) широко используются для получения минеральных волокон как основы теплоизоляционных материалов, применяемых в промышленном и гражданском строительстве в качестве тепло- и звукоизоляции, в качестве компонентов сырьевых композиций стеклокристаллических материалов (петроситаллов), каменного литья [5].

Минеральный состав базальтов Республики Беларусь представлен плагиоклазом, клинопироксеном (авгитом), хлорофеем, полевым шпатом, рудными минералами, вулканическим стеклом, анальцимом. Химический состав конкретной используемой нами экспериментальной пробы представлен следующими оксидами, %: SiO<sub>2</sub> 49.15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.0; CaO 9.15; MgO 3.7; K<sub>2</sub>O 1.5; Na<sub>2</sub>O 2.7; TiO<sub>2</sub> 2.89; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.1; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.25; ппп 3.56. Присутствие клинопироксена будет способствовать упрочнению керамической основы за счет цепочечного мотива его структуры, а содержание стеклообразных составляющих (хлорофее и вулканическое стекло) обеспечит формирование при термообработке достаточного количества стекловидной фазы.

В состав туфов, кроме сапонита – слоистого силиката из группы монтмориллонита, развивающегося как вторичный минерал по витрокластам и в цементирующей массе, входят минералы анальцим, гематит, клиропироксен (авгит), каолинит, гидрослюда, полевого шпат [1]. Химический состав используемой нами пробы сапонитового туфа представлен следующими оксидами, %: SiO<sub>2</sub> 48.04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.34; CaO 0.40; K<sub>2</sub>O 8.32; Na<sub>2</sub>O 0.1; TiO<sub>2</sub> 2.49; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.31; FeO 7.5; MnO 0.02; ппп 6.17.

Отличительной особенностью химического состава туфа по сравнению с базальтом является присутствие малого количества оксида кальция; повышенного количества оксидов калия и железа, что вызывает более раннее оплавление (1140°C) и образование расплава (1200°C) у туфа по сравнению с базальтом (1170 и 1250°C соответственно). Туф, в основном, имеет слоистую структуру, поэтому он может оказать положительное влияние на механическую прочность отформованных керамических образцов.

Таким образом, по минеральному и химическому составу базальты и туфы можно отнести к перспективному сырьевому материалу для получения различных керамических изделий, в частности плиток для внутренней облицовки стен и керамического гранита. Температура спекания и плавления непосредственно зависит от их химического состава, в частности от соотношений (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)/(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и от минерального состава, представленного как тугоплавкими, так и легкоплавкими минералами в различных соотношениях, поэтому они могут использоваться в качестве как флюсующего, так и отошающего компонента в составах керамических масс.

В настоящее время на ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь) керамические плитки для внутренней облицовки стен получают однократным обжигом при температуре 1100°C на поточно-конвейерных линиях в системе «глинистое сырье – гранитоидные отсеивы – доломит – песок кварцевый – плиточный бой». С целью повышения механической прочности вышеуказанная система была дополнена базальтом путем частичной замены 5-20% гранитоидных отсеивов, которые в керамической массе являются отошающими и одновременно флюсующими компонентами.

Пресс-порошок готовился путем мокрого помола сырьевых компонентов композиции с последующим обезвоживанием. Образцы толщиной 7.1 мм изготавливались методом полусухого прессования при максимальном давлении (26±2) МПа с последующей сушкой до остаточной влажности 3-5%. Ангобирование, глазурирование и обжиг экспериментальных образцов проводился в условиях ОАО «Березастройматериалы» на поточно-конвейерной линии RKK 250/63.

Полученные глазурированные плитки для внутренней облицовки стен имели плотную, однородную, бездефектную структуру; качественное, хорошо согласованное с керамической основой покрытие, физико-химические свойства приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства керамических плиток, содержащих базальт

Характеристики	Показатели свойств			
Содержание базальта, %	5.0	10.0	15.0	20.0
Водопоглощение, %	12.8	12.0	11.5	8.3
Усадка, %	1.0-1.1	1.0-1.2	0.9-1.0	2.5-2.7
Предел прочности при изгибе, МПа	32.0-33.0	34.0-34.5	35-36.5	36.0-37.5
ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	7.05	7.27	7.19	7.25

Данные таблицы 1 свидетельствуют о положительном влиянии базальта на физико-химические свойства образцов керамических плиток. В качестве оптимального выбран состав, содержащий 15% базальта, механическая прочность при изгибе образцов увеличивается на 20-25% по сравнению с заводским составом, что обусловлено упрочнением структуры керамического черепка. Рентгенофазовым анализом образцов базальтсодержащей плитки установлено наличие плагиоклаза, гематита, кварца и дополнительной клинопироксеновой кристаллической фазы – авгита (Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), который в силу своих кристаллохимических особенностей, а именно цепочечного мотива, упрочняет керамический черепок. Структура образцов с использованием базальтовой породы отличается более выраженной кристаллическостью, равномерным распределением составляющих элементов по сравнению со структурой базового состава, что обеспечивает улучшение их физико-химических характеристик.

В настоящее время для выпуска керамогранита (грес) на ОАО «Березастройматериалы» (г. Береза, Республика Беларусь) используются, в основном, импортируемые из России и Украины сырьевые материалы (полевые шпаты, пегматиты, огнеупорные глины и каолины). При разработке составов масс для получения керамического гранита в качестве базового использовался производственный состав сырьевой композиции, включающий сочетание огнеупорных глин марок ДНПК и Керамик-Веско (Украина), суммарное содержание которых составляло 58%, полевой шпат Вишневогорский (Россия) и кварцевый песок Гомельского ГОК (Республика Беларусь).

Разработанные керамические массы для получения керамогранита должны обеспечить водопоглощение не более 0.5%, механическую прочность при изгибе не менее 50 МПа. Базальт вводился путем эквивалентной замены полевого шпата в количестве 2.5-12.5%, сапонитовый туф – вместо полевого шпата в количестве 5.0-7.5% или вместо огнеупорной глины в количестве 5.0-20.0%

Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием базальта приведены в табл.2.

При изготовлении образцов керамогранита исходные сырьевые материалы измельчались, подвергались сушке до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Приготовление шликера осуществлялось в следующей последовательности: дозировка сырьевых материалов и их совместный мокрый помол в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия). Влажность полученной суспензии составляла не более 38%. Для получения пресс-порошка шликер подвергался термическому обезвоживанию при температуре  $(180 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Образцы для лабораторных исследований формовались методом двухстадийного полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении (75-450) кН.

**Таблица 2.** Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием базальта

Индекс состава	Содержание сырьевых материалов, %				
	глина ДНПК	глина Керамик-Веско	полевой шпат	песок кварцевый	базальт
1Б	29	29	31.5	8	2.5
2Б	29	29	29	8	5.0
3Б	29	29	26.5	8	7.5
4Б	29	29	25.75	8	8.25
5Б	29	29	25	8	9.0
6Б	29	29	24	8	10.0
7Б	29	29	22.75	8	11.25
8Б	29	29	26.5	8	12.5
9Б	29	29	19	8	15

Изготовленный полуфабрикат плиток после формования проходил стадии сушки при температуре  $(120-150)^\circ\text{C}$  до остаточной влажности 1-3% и подвергался обжигу при температуре  $(1200 \pm 2)^\circ\text{C}$  в условиях предприятия ОАО «Березастройматериалы».

В процессе эксплуатации керамического гранита важнейшей характеристикой является водопоглощение, которое определяет прочность и морозостойкость материала. По результатам определения водопоглощения и усадки сделан вывод, что целесообразным является введение базальта 7.5-11.25%. При 12.5% наблюдается рост усадки, вызванный увеличением количества жидкой фазы, образующейся при обжиге, а при 15% наблюдается вспучивание образцов. Определено, что при использовании вместо полевошпатового сырья базальта его оптимальным количеством является 5.0-10.0%. Содержание оксидов железа в полученном материале влияет на интенсивность окраски образцов, поэтому с учетом этого фактора следует ограничиться количеством базальта в сырьевой композиции, не превышающим 7.5-8.25%.

Введение сапонитового туфа в керамические массы для получения керамогранита производилось в первом случае заменой эквивалентного количества полевого шпата, во втором – заменой огнеупорной глины.

Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием туфа приведены в табл.3.

**Таблица 3.** Составы сырьевых композиций экспериментальных масс с использованием сапонитового туфа

Индекс состава	Содержание сырьевых материалов, %				
	глина ДНПК	глина Керамик-Веско	полевой шпат	песок кварцевый	сапонитовый туф
С-1	29	29	29	8	5
С-2	29	29	26.5	8	7.5
С-3	29	29	24	8	10
С-4	24	29	34	8	5
С-5	19	29	34	8	10
С-6	14	29	34	8	15
С-7	9	29	34	8	20

Установлено, что при использовании туфа в сырьевых композициях керамического гранита взамен эквивалентного количества полевого шпата оптимальным содержанием туфа является 5.0-7.5%. При его увеличении до 10% отмечается некоторый рост водопоглощения образцов, одновременно происходит интенсификация образования жидкой фазы при обжиге и увеличение ее количества, что приводит к появлению признаков пережога и деформации образцов.

Введение сапонитсодержащего туфа взамен глины огнеупорной ДНПК в количестве 10% обеспечивает показатели водопоглощения в пределах 0.2-0.3% и механической прочности при изгибе до 40-45 МПа. При введении 20% туфа достигаются показатели водопоглощения изделий 0.12-0.15%, однако отформованный полуфабрикат характеризуется недостаточной прочностью. В связи с этим содержание сапонитсодержащего туфа в композициях для изготовления керамического гранита не должно превышать 10 %. Рост его содержания приводит к недостаточной прочности полуфабриката керамической плитки и деформации обожженных изделий.

Экспериментальные результаты, полученные в лабораторных условиях, позволили рекомендовать для опытно-производственных испытаний по получению керамогранита разработанный состав 3Б (табл.2.). Образцы керамогранита, полученные в условиях производства, имели следующие показатели свойств: механическая прочность при изгибе 59.5 МПа; водопоглощение 0.12%; усадка 6.5%; морозостойкость – более 150 циклов. Фазовый состав представлен муллитом, кварцем; диагностируется также присутствие клинопироксена в небольшом количестве. Рациональное сочетание и соотношение кристаллических и стеклообразной фаз обуславливают формирование плотной, однородной, практически беспористой структуры керамогранита, что в совокупности с оптимальными температурно-временными параметрами режима обжига обеспечивает требуемые показатели критериальных физико-химических свойств.

Таким образом, подтверждены возможности и перспективы использования базальтов и туфов Республики Беларусь для производства строительной керамики, что будет способствовать расширению минерально-сырьевой базы Республики Беларусь. Внедрение разработанных составов материалов позволит увеличить долю отечественного сырья в керамических массах, что позволит сократить расход импортных компонентов – полевого шпата и глины огнеупорной, обеспечить экономический эффект за счет снижения себестоимости готовой продукции и внести определенный вклад в импортозамещение и ресурсосбережение.

#### **Литература**

1. Махнач А.С., Веретенников Н.В. Вулканогенная формация верхнего протерозоя (венда) Белоруссии. Минск, 1970. 236 с.
2. Кузьменкова О.Ф., Носова А.А., Шумлянский Л.В. Сравнение неопротерозойской Волыньско-Брестской магматической провинции с крупными провинциями континентальных платобазальтов мира, природа низко- и высокотитанистого базитового магматизма // Литасфера. 2010. № 2 (33). С. 3-16.
3. Кузьменкова О.Ф., Носова А.А., Веретенников Н.В. Минералогия и петрогенезис вендских базальтов и долеритов Беларуси // Литосфера. 2008. № 1 (28). С. 76-96.
4. Перспективы использования горных пород основного состава юга Беларуси для производства минеральных волокон / Н.В. Аксаментова [и др.] // Литосфера. 1998. № 8. С. 97-106.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. С. 246-256.

#### **Сведения об авторах**

##### **Баранцева Светлана Евгеньевна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, svetbar@tut.by

##### **Левицкий Иван Адамович,**

д.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, levitskii@belstu.by

##### **Позняк Анна Ивановна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, poznyak\_a@inbox.ru

##### **Barantseva Svetlana Evgenievna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, svetbar@tut.by

##### **Levitskii Ivan Adamovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, levitskii@belstu.by

##### **Poznyak Anna Ivanovna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, poznyak\_a@inbox.ru

## ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПОДГОТОВЛЕННЫХ ГРАНУЛ

О.А. Белогурова, М.А. Саварина, Т.В. Шарай

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

### Аннотация

Рассмотрен процесс получения теплоизоляционных и плотных огнеупоров на основе карбидизированных гранул из кианитовой руды. Приведены зависимости свойств материалов от вида гранул и последовательности операций при их подготовке, а также от количества и вида добавок к шихте.

### Ключевые слова:

кианитовая руда, карбидизированные гранулы, порообразователь, лигносульфонат, муллитокордиеритовые огнеупорные материалы.

## REFRACTORY MATERIALS ON THE BASE OF PREVIOUSLY PREPARED PELLETS

O.A. Belogurova, M.A. Savarina, T.V. Sharai

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

### Abstract

The process of producing thermal insulation and dense refractory materials based on carbonized granules from kyanite ore, have been reviewed. The dependence of material properties on the form of granules and the sequence of operations during their preparation as well as the amount and type of additives to the mixture, was shown.

### Keywords:

kyanite ore, carbonized granules, pore former, lignin sulfonate, mullite-cordierite materials.

Стойкость футеровок преимущественно зависит от свойств огнеупорных и теплоизоляционных изделий. Успешное решение задачи создания новых эффективных материалов зависит от многих факторов, наиболее значимым из которых является целенаправленный подбор многокомпонентного состава, обеспечивающего комплекс технологических и эксплуатационных характеристик.

Ранее было показано, что углеродсодержащие алюмосиликатные огнеупоры можно получать на основе карбидизированных гранул [1, 2]. Гранулы из кианитовой руды и углерода на лигносульфонатной связке обжигали в восстановительных условиях, далее к карбидизированным гранулам добавляли элементарный кремний в виде отхода производства ферросилиция (ОПФ), алюмосиликатные полые микросферы (АСПМ), вермикулит, порообразователь –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Использовали связку на основе активного оксида магния, при температурной обработке синтезируется кордиерит.

В результате реакционного спекания основная составляющая ОПФ взаимодействует с монооксидом углерода, в качестве продукта реакции получается карбид кремния:  $2\text{Si} + \text{CO} \uparrow \rightarrow \text{SiC} + \text{SiO} \uparrow$ . В этой реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как другой атом кремния удаляется из системы вместе с газом SiO. Это приводит к появлению большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела кремний – карбид кремния. Общий объем пустот должен быть примерно равен объему выросшей пленки. Таким образом, приповерхностный слой кремния будет пористым за счет того, что газообразный SiO покидает систему. Реакция хороша тем, что молекулы CO и SiO исключительно хорошо диффундируют через кристаллический SiC, что позволяет вести реакцию в твердой фазе [3]. Образующийся активный карбид кремния благоприятствует усадке изделий, а экзотермический эффект реакции способствует дополнительной активации процесса [4].

В целом создание высокопористой керамической структуры было обеспечено: собственной пористой микроструктурой гранул и добавкой зольных микросфер; физико-химическими процессами, протекающими с увеличением объема (синтез муллита в гранулах и кордиерита при введении связки из активного оксида магния); применением химических газообразователей, аммониевых солей минеральных кислот ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), выделяющих  $\text{NH}_3$  и / или  $\text{CO}_2$  при нагревании до 40-100°C.

Свойства полученных материалов: кажущаяся плотность – 600-1150 кг/м<sup>3</sup>; пористость – 60-76%, теплопроводность – 0.153-0.285 Вт/(м·К) при 25°C, прочность при сжатии до 4 МПа [1].

Прочность этих материалов была невысокой, поэтому исследования продолжили, изменив состав гранул и последовательность операций при их подготовке.

Цель – повышение стабильности свойств теплоизоляционных материалов из кианитовой руды.

Процесс грануляции кианитовой руды или ставролита с углеродной составляющей рассмотрен с точки зрения достижения более однородной макро- и микроструктуры, из которой следует достаточная прочность и термостойкость изделий в сочетании с эффективным торможением окисления.

Шихта для гранулирования отличалась последовательностью введения углерода и алюминиевой пудры (табл.1).

**Таблица 1.** Сырье для исходных гранул и последовательность подготовки к гранулированию

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
КРУ	Кианитовая руда + углерод	Кианитовую руду затворяли ЛСТ, перемешивали, затем вводили углерод и гранулировали
КРУ 1	То же	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали и гранулировали
КРУ 2	«	В смесь совместного помола из кианитовой руды и углерода вводили ЛСТ, вылеживали, гранулировали
КРУА	Кианитовая руда + углерод + алюминиевая пудра	Сухую смесь перемешивали, вводили ЛСТ и гранулировали
КРУА 1	То же	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и алюминиевой пудрой, затворяли частью ЛСТ, затем вводили остаток углерода и ЛСТ, гранулировали
КРУА 2	«	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и затворяли ЛСТ, добавляли алюминиевую пудру, вылеживали и затем вводили остаток углерода, гранулировали
КРУА 3	«	В состав шихты на основе гранул КРУА 2 введены сырая руда и часть алюминиевой пудры

Обжиг гранул при 1350°C в восстановительной среде, выдержка при конечной температуре 2 ч. Карботермические реакции в условиях восстановительной среды для псевдозакрытой системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - C$  приводят к образованию карбида кремния.

Этот специфичный алюмосиликатно-карбидкремниевый керамический фракционированный материал интегрирован в получение теплоизоляционного муллитокордиеритового огнеупора. Для получения кордиеритовой составляющей в состав вводили связку на основе активного оксида магния (прокаленный гидроксид магния; каустический магнезит ПМК-90 по ГОСТ 1216-87)

Массу для литья в формы готовят путем смешивания огнеупорного наполнителя из гранул кианитовой руды различных составов с отходом производства ферросилиция (10 мас. %) и активным оксидом магния. В качестве порообразователя использованы смеси аммониевых солей минеральных кислот.

Интенсивное перемешивание позволяет равномерно распределить компоненты во избежание их комкования. Готовую композицию после смешивания подвергают формованию по методу свободного литья в формы для получения пористой заготовки.

Образцы подвергаются сушке в диапазоне температур 50-60°C при введении в шихту  $(NH_4)HCO_3$  и до 160°C с другими порообразователями для завершения процесса твердения, после чего форму разбирают и готовые изделия обжигают в графитовом тигле при температуре 1250°C. Для составов с  $(NH_4)_2SO_4$  производят выдержку при 320-355°C (температура разложения этого соединения). Физико-технические свойства образцов приведены в табл.2.

Наилучшие результаты по прочности теплоизоляционных материалов получены при использовании поризатора из смеси  $NH_4Cl$  и  $(NH_4)_2SO_4$  и магнезиальной связки ПМК-90. Зависимость прочности от вида гранул, поризатора и магнезиального связующего приведены на рис.1.

**Таблица 2.** Особенности подготовки составов к гранулированию

Гранулы	Сырье для гранул	Последовательность подготовки к гранулированию
1	Кианитовая руда + углерод	Кианитовую руду смешивали с частью углерода и ЛСТ, вылеживали, добавляли остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали
2	Кианитовая руда + углерод + алюминиевая пудра	Кианитовую руду смешивали с частью углерода, алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали, затем вводили остаток углерода и ЛСТ, вылеживали, гранулировали



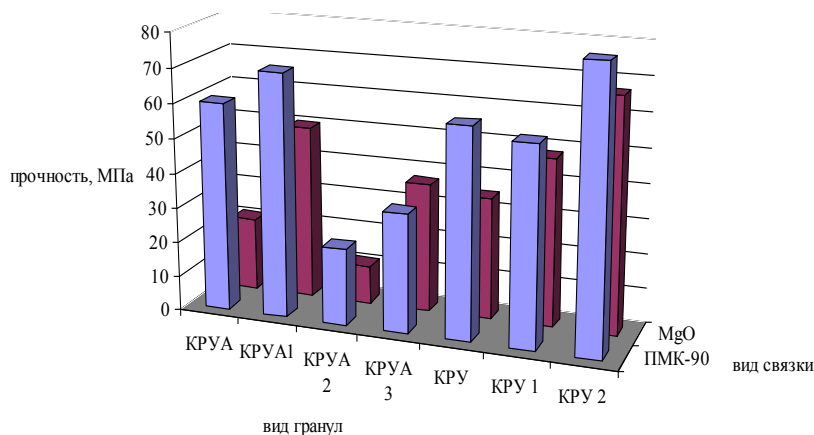


Рис.1. Зависимость прочности от вида гранул, поризатора и магнезильного связующего. Количество поризатора, мас. %: 1-15  $\text{NH}_4\text{Cl}+5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Связующее: MgO – оксид магния из прокаленного гидроксидов; ПМК-90 – каустический магнезит

Предполагается, что полученные результаты отдельных физических и технических свойств оправдают замену обычно используемых огнеупорных бетонов или набивных масс на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ .

Концепция плотного огнеупорного материала на основе гранул из углерода и суглинков была представлена исследователями Cölle D., Aneziris C.G., Schärfl W.I., Dudczig S. в 2007 г. Суглинок представляли собой природные смеси кварца и глинистых минералов, состоящих из мелких фракций каолиновых микрочастиц и аморфных алюмосиликатных фаз субмикронных размеров. В качестве связки была использована углеродистая смола, которая обладает высокой температурой плавления и образует ориентированные графитоподобные структуры после коксования.

Полученные углеродсодержащие алюмосиликатные композиты в зависимости от термообработки характеризуются плотностью до  $2200 \text{ кг/м}^3$ , открытой пористостью до 20%, пределом прочности при сжатии выше 30 МПа. Эти материалы опробовали не только в зонах спекания шахтных печей, но и как монолитные и фасонные изделия для металлургической промышленности [5-7].

Результаты наших исследований по карбидизации алюмосиликатной матрицы позволяют предположить, что существует вероятность обеспечить прочность и термостойкость огнеупоров в сочетании с торможением окисления. Цель работы – разработка плотных огнеупоров различных составов на основе карбидизированных гранул из кианитового сырья Мурманской области.

Карботермические реакции в условиях восстановительной среды для псевдозакрытой системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  приводят к образованию SiC. В процессе карбидизации мы сталкиваемся с восстановлением диоксида кремния, присутствующего как в качестве примеси в руде, так и выделившегося в процессе муллитизации. Согласно термодинамическим расчетам возможны реакции  $\text{SiO}_2$  с углеродом, приводящие к образованию карбида кремния. На процесс влияют: размер частиц, наличие тесного контакта и тип углеродного восстановителя [8, 9].

Диффузия SiO в объеме образца способствует переносу кремния по поровому пространству с последующей карбидизацией ( $\text{SiO}+2\text{C}=\text{SiC}+\text{CO}$ ). Улавливание газообразного монооксида кремния и связывание его в карбид происходит на поверхности углеродных частиц, при высоком содержании последних общая площадь поверхности становится больше и доля кремния, задерживаемого в системе, возрастает.

При получении ряда муллитосодержащих огнеупоров важное место в процессах формирования структуры принадлежит модифицирующим добавкам, например SiC, и отходу производства ферросилиция.

Использование в составе шихты ОПФ приводит к их уплотнению и упрочнению за счет реакционного спекания, влияние SiC обусловлено более высоким значением теплопроводности, более низким значением коэффициента термического расширения и отсутствием анизотропии ( $\lambda=30 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\alpha=3.6\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ) по сравнению с муллитом ( $\lambda=3-3.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\alpha_0=5.2\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_6=7.1\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_c=2.4\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при 298-1098 К).

Нами показано, что свойства муллитосодержащих материалов могут быть улучшены при введении в шихту карбидизированных гранул из кианитовой руды и проведении обжига в восстановительных условиях. При получении плотного огнеупора авторы учитывали результаты своих предыдущих исследований процесса грануляции с углеродной составляющей для теплоизоляционных материалов [2, 10, 11].

Гранулы из кианитовой руды, углерода и алюминиевой пудры на связке из лигносульфоната (ЛСТ) получали исходя из последовательности действий, приведенных в табл.2. Обжигали гранулированный материал в графитовых тиглях при  $1350^\circ\text{C}$ .

Поверхностная структура карбидизированных гранул, полученных после обжига, исследовалась на сканирующем электронном микроскопе LEO 420 “ZEISS”.

Полученный алюмосиликатно-карбидкремниевый керамический фракционированный материал использовали при получении плотных огнеупоров в составе шихты с отходом производства ферросилиция и крупной фракцией SiC. Особенности подготовки шихты с различными составами гранул приведены в табл.3.

Таблица 3. Этапы подготовки шихты

Состав	Компоненты шихты	Последовательность операций
1	Гранулы 1 + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали
2	Гранулы 1 + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	
3	Гранулы 1 + алюминиевая пудра	
4	Гранулы 2 + карбид кремния + ОПФ	Гранулы смешивали с ОПФ и ЛСТ, вылеживали, вводили крупную фракцию SiC, вылеживали Гранулы смешивали с ОПФ и крупной фракцией SiC, вводили связку на основе периклазового цемента Гранулы смешивали с алюминиевой пудрой и ЛСТ, вылеживали
5	Гранулы 2 + карбид кремния + ОПФ + связка на основе MgO	
6	Гранулы 2 + алюминиевая пудра	

Образцы прессовали под нагрузкой  $700 \text{ кг/см}^2$ , обжиг проводили в восстановительных условиях при  $1450^\circ\text{C}$ . Некоторые физико-технические характеристики материалов в зависимости от состава шихты приведены на рис.2.

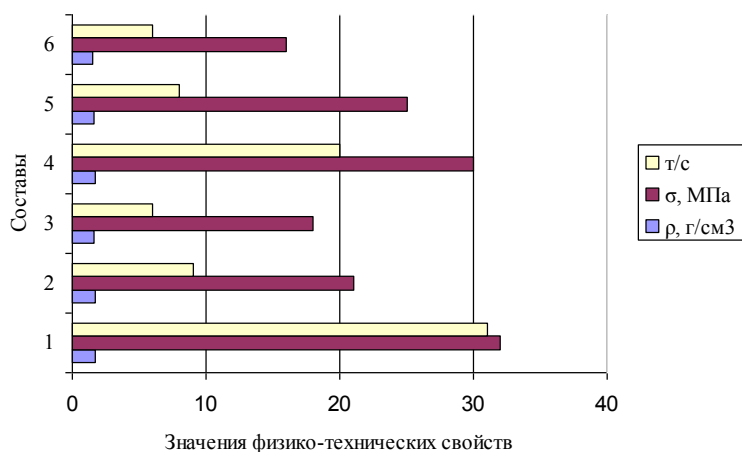


Рис.2. Влияние состава шихты на свойства материалов:  
t/c – термостойкость; ρ – плотность; σ – прочность

### Литература

1. Белогурова О.А. Гришин Н.Н. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды // Новые огнеупоры. 2012. № 1. С. 31-36.
2. Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В. Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды Кейвского месторождения // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7-8. С. 72-77.
3. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд. МГУ, 1985. 246 с.
4. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials / N.Wang, Z Wang., K.T. Aust U. Erb // Acta. Met.mater. 1995. Vol. 43(2). P. 519-528.
5. Cölle D., Aneziris C.G., Werner J. A contribution to the characterization of the “Eisenberger klebsand”, so called “luting sand”, as an economic resource and a sustainable raw material for refractories // Proc. 53<sup>th</sup> Int. Coll. on Refractories, Stahl & Eisen Special, Aachen. 2011. P. 1-3.
6. Aneziris C.G., Dudczig S. Carbon containing castables and more // Advances in Science and Technology. 2010. Vol. 70. P. 72-81.
7. Rongos V., Aneziris C.G. Improved thermal shock performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  refractories due to nanoscaled additives // Ceramics International. 2011. Vol. 38(2). P. 919-927.
8. Белогурова О.А. Гришин Н.Н. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7-8. С. 48-55.
9. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$  / Н.Н. Гришин, О.А. Белогурова, А.Г. Иванова, Ю.Н. Нерадовский, Ю.Л. Войтеховский // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 9-13.
10. Белогурова, О.А., Гришин Н.Н. Карбидизированные теплоизоляционные материалы из кианитовой руды // Новые огнеупоры. 2012. № 1. С. 31-36.
11. Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения // Новые огнеупоры. 2013. № 9. С. 19-23.

### *Сведения об авторах*

**Белогурова Ольга Александровна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Саварина Марина Анатольевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Шарай Татьяна Валентиновна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [grishin@chemy.kolasc.net.ru](mailto:grishin@chemy.kolasc.net.ru)

**Belogurova Olga Alexandrovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Savarina Marina Anatol'evna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [belog\\_oa@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_oa@chemy.kolasc.net.ru)

**Sharai Tatyana Valentinovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [grishin@chemy.kolasc.net.ru](mailto:grishin@chemy.kolasc.net.ru)

УДК 666.9.015.42:662.613.11

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЗОЛОЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ**

***Т.П. Белогурова, И.А. Миханошина, А.Т. Беляевский***

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

### **Аннотация**

Представлены результаты исследований золоотходов от сжигания водоугольного топлива и процессов гидратации золоцементных композиций на их основе. Показан механизм твердения вяжущих с добавкой тонкодисперсных золоотходов.

### **Ключевые слова:**

*золоотходы от сжигания водоугольного топлива, гидратация золоцементных композиций.*

## **A STUDY OF HYDRATION PROCESSES OF ASH-AND-SLAG BINDING SUBSTANCES**

***T.P. Belogurova, I.A. Mikhanoshina, A.T. Belyaevsky***

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

### **Abstract**

The work discusses the results of ash waste studies and studies of hydration processes in ash-cement composites on their basis. The mechanism of hardening of binding agents admixed with fine ash waste has been revealed.

### **Keywords:**

*ash waste of burnt coal-water fuel, hydration of ash-cement compositions.*

В задачу исследований процессов гидратации золоцементных вяжущих входило изучение кинетики твердения золоцементного вяжущего в возрасте от 1 до 90 сут при нормальных условиях и тепловой обработке. В работе использовались составы смешанных вяжущих с добавлением 10% золоотходов: Апатитской ТЭЦ (состав 2 – АТ), от сжигания ВУТ в пос. Енский (состав 3 – ЕН) и г. Новосибирска (состав 4 – НВ). Для сравнения результатов использовался цемент без добавки (состав 1 – К).

Для изучения процессов гидратации, твердения и структуры затвердевшего камня готовились образцы из цементного и золоцементного теста нормальной густоты с заданным водо-цементным отношением, часть которых твердела в нормальных влажностных условиях (НТ), а часть пропаривалась при температуре 85°C (ПР). В работе использовался портландцемент марки ПЦ 400-Д20 Волховского завода ЗАО «Метакхим».

Суммарное содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в затвердевших образцах определяли этилово-глицератным методом [1]. Средние значения прочностных испытаний образцов в возрасте 1-90 сут при различных условиях твердения представлены в табл.1, а содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в затвердевшем цементном камне приведено в табл.2.

**Таблица 1.** Прочность при сжатии цементного камня с золоотходами, МПа

Состав	Условия твердения	Возраст образцов, сут				
		1	3	7	28	90
1 - К	НТ	28.2	33.4	38.3	40.1	42.7
	ПР	32.1	35.9	41.6	42.8	44.5
2 - АТ	НТ	21.3	28.6	36.5	40.6	42.2
	ПР	30.5	35.2	38.9	43.0	45.1
3 - ЕН	НТ	19.3	23.7	33.5	39.6	40.9
	ПР	22.7	30.3	36.7	41.7	42.8
4 - НВ	НТ	23.8	32.5	39.3	42.2	43.1
	ПР	33.6	36.8	42.4	43.9	44.8

**Таблица 2.** Изменение содержания  $\text{CaO}_{\text{св.об}}$  в цементном камне, мас. %

Состав	Условия твердения	Возраст образцов, сут				
		1	3	7	28	90
1 - К	НТ	4.31	4.22	4.03	3.71	3.26
	ПР	4.23	4.16	4.05	3.67	3.25
2 - АТ	НТ	3.82	3.63	3.42	3.31	3.28
	ПР	3.64	3.55	3.37	3.28	3.22
3 - ЕН	НТ	3.48	3.41	3.38	3.29	3.23
	ПР	3.36	3.30	3.26	3.19	3.16
4 - НВ	НТ	3.89	3.65	3.39	3.32	3.27
	ПР	3.68	3.51	3.35	3.29	3.24

Из полученных результатов видно, что в течение исследуемого периода наблюдается непрерывный рост прочности как в цементном камне без добавок, так и в золоцементных образцах. Данные табл.1 показывают, что прочность золоцементных образцов, твердевших в нормальных условиях, в начальный период ниже прочности бездобавочного цемента. К 28 сут твердения цементы с золоотходами практически достигают прочности контрольного состава. Образцы золоцементного вяжущего с золоотходами от сжигания ВУТ (НВ) уже в 7-суточном возрасте превысили показание цемента без добавок. Пропаренные образцы того же состава превосходят по прочности контрольные даже в начальные сроки твердения.

Прочностные испытания согласуются с данными определения  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в цементном камне. Как видно из табл.2, начальное содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в контрольном составе выше, чем в золоцементных вяжущих. Это объясняется составом золоотходов, относящихся к низкокальциевым золам кислого типа. В процессе гидратации содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  как в контрольном составе, так и в золоцементных композициях со временем уменьшается при любых условиях твердения. В пропаренных золоцементных смесях в начальный период твердения наблюдается более быстрое снижение содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , чем в контрольном составе. Это свидетельствует об ускоренных процессах гидратации, проходящих в пропаренных образцах на золоцементных вяжущих. К концу срока твердения содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  во всех образцах оказалось примерно одинаковым.

Изучение процессов гидратации при помощи рентгенофазового анализа показало, что на рентгенограммах гидратированного цемента фиксируются типичные рефлексы, принадлежащие клинкерным минералам и продуктам их гидратации. На рентгенограммах цементно-зольных вяжущих присутствуют те же эффекты, что и на рентгенограммах портландцемента. Основными продуктами гидратации цементных и цементно-зольных вяжущих являются  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , эттрингит, тоберморитоподобная фаза, гексагональные алюмокальциевые гидраты либо в виде твердых растворов, либо сросшиеся с моногидросульфалюминатом кальция. Пики с рефлексами 4.90, 2.63, 1.92, 1.79, 1.48 Å могут принадлежать  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; с рефлексами 3.86, 3.02, 2.30, 2.10, 1.93 Å – кальциту; 9.8, 5.60, 3.87, 3.35, 2.79, 2.19, 1.92 Å – эттрингиту, а пики 3.01, 2.25, 2.50, 2.04 Å – тоберморитовому гелю. Линии с рефлексами 3.36-3.32, 3.10-3.08, 3.04-3.00, 2.78-2.76, 2.30, 2.20-2.19 Å могут быть отнесены как к непрореагировавшим клинкерным минералам, так и к новообразованиям –  $\text{C}_3\text{AH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{FH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Кроме того, в цементно-зольных вяжущих прослеживаются пики минералов, принадлежащих золоотходам – кварцу, магнетиту, муллиту, графиту [2].

В качестве примера на рис.1 приведены рентгенограммы цементно-зольного вяжущего состава 4-НВ, твердевшего 1, 28 и 90 сут в нормальных условиях.

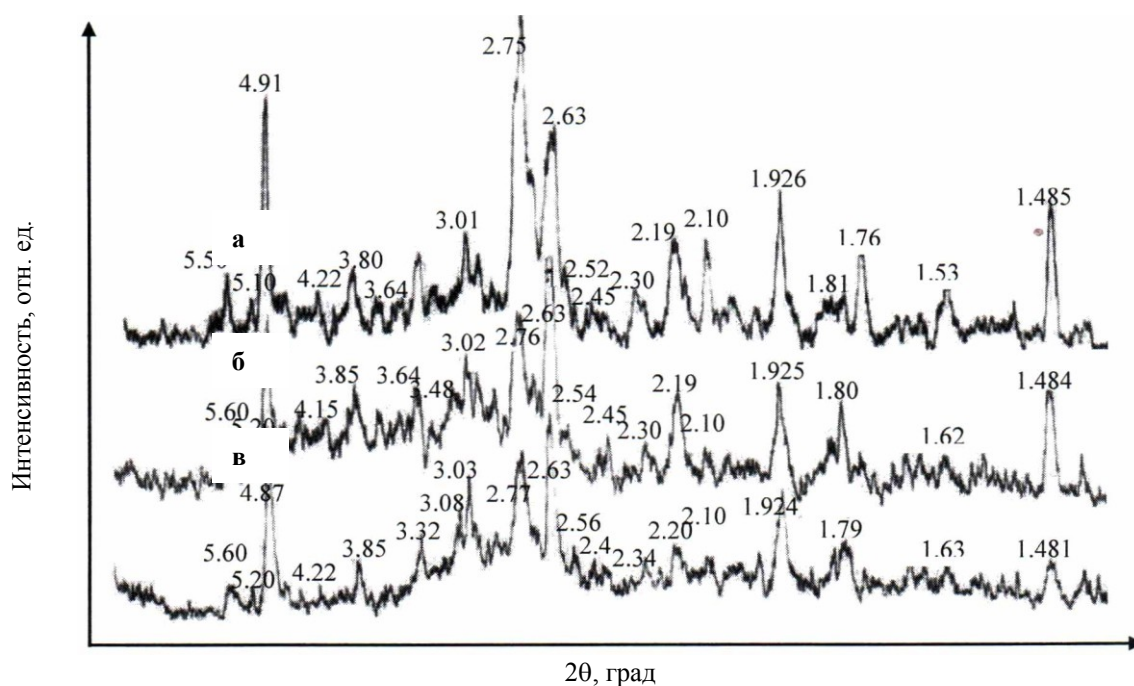


Рис.1. Рентгенограммы цементно-зольного вяжущего состава 4-НВ в возрасте:  
а – 1; б – 28; в – 90 сут нормального твердения

Как видно из рис.1, гидратация цементно-зольного вяжущего начинается уже в ранние сроки твердения и продолжается после стандартных 28 сут, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и увеличение интенсивности линий  $\text{CaCO}_3$  и гидросиликатов кальция типа  $\text{CSH}(\text{B})$ . По мнению многих исследователей, гидратация в золоцементных вяжущих в начальные сроки твердения обусловлена гидратацией клинкерных минералов и лишь при образовании насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  начинается гидратация золоотходов [3, 4]. Однако в случае использования высокодисперсных золоотходов степень гидратации цемента в раннем возрасте может увеличиваться. При введении тонкодисперсных золоотходов возникает большая дополнительная поверхность, на которой могут отлагаться продукты гидратации цемента, а мельчайшие частички золоотходов могут служить центрами кристаллизации, что и приводит к большей степени гидратации в раннем возрасте. Гидравлическая активность золоотходов, как и других веществ пуццоланового типа, в значительной мере обусловлена химическим взаимодействием входящих в них оксидов кремния и алюминия с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе клинкерных минералов, с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Гидратации золоотходов способствует их стекловидная фаза, а также химико-минералогический состав клинкера с повышенным содержанием алита [5].

Таким образом, рентгенометрические исследования продуктов твердения вяжущих, содержащих тонкодисперсные золоотходы, показали, что принципиально новые гидратные минералы здесь не возникают, однако как в начальные сроки, так и к 90-суточному возрасту интенсивность рефлексов, отвечающих  $\text{CSH}(\text{B})$ , в них заметно выше, чем в эталонных. РФА также установлено, что эффективность введения пуццоланически активных золоотходов увеличивается при тепловой обработке, на что указывает наличие большего количества новообразований на рентгенограммах пропаренного золоцемента.

Процессы твердения и состав затвердевшего камня исследовались методом дифференциально-термического анализа. На рис.2 приведены кривые ДТА, снятые для четырех исследуемых составов в возрасте 28 сут нормального твердения. На термограммах всех составов присутствует эндотермический эффект при 130-150°C, который увеличивается в процессе твердения. Он обусловлен десорбцией воды из капилляров. На термограммах образцов, пропаренных и твердевших в течение 28 сут и более, присутствуют эффекты при 490-500°C, которые указывают на дегидратацию  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Присутствие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  отмечено эндотермическим эффектом при 600-640°C. Эндотермический эффект при 730-820°C обусловлен разложением карбоната кальция [6].

Общие потери массы и потери, связанные с удалением гигроскопической воды из известково-кремнеземистых гелей через 28 сут нормального твердения цементов и золоцементов, находятся в пределах 18-20%. Через 90 сут твердения после тепловлажностной обработки эти показатели составляют для образцов золоцементов 22-23% и для бездобавочного цементного камня 20%. С течением времени наблюдается карбонизация как затвердевшего цементного камня, так и золоцементов, твердеющих как в нормальных условиях, так и после пропаривания.

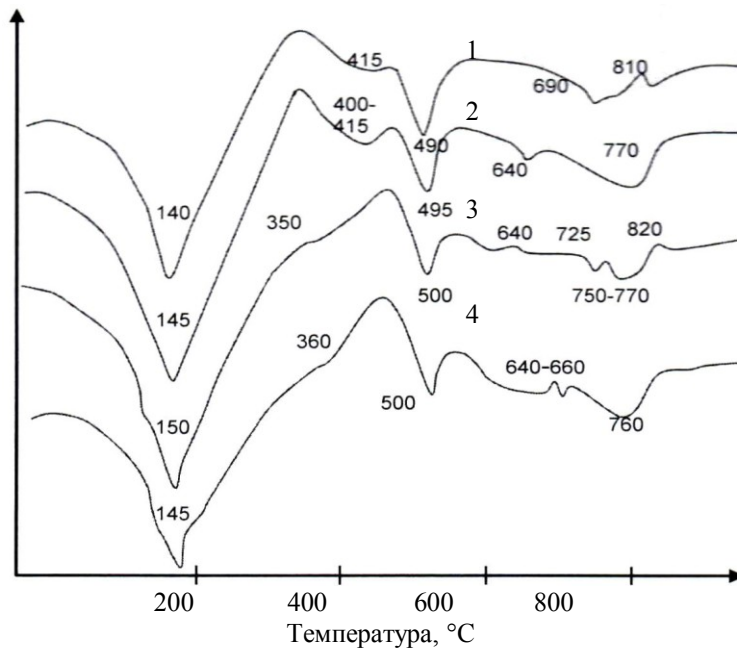


Рис.2. Дифференциально-термические кривые золоцементного камня составов 1-4 в возрасте 28 сут нормального твердения

Идентификация структурных элементов в приповерхностных слоях сколов золоцементного камня, соответствующая данным РФА и ДТА, проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420. На рис.3 приведены электронно-микроскопические фотографии микроструктур золоцементного камня состава 4-НВ нормального твердения в возрасте 3, 7, 28 и 90 сут. Из рисунка видно, что практически все зерна золоотходов покрыты сплошным слоем новообразований гидросиликатов кальция различного состава. Эти новообразования хорошо видны уже в 3-суточном возрасте (рис.3а). Толщина слоя новообразований в этом возрасте составляет 0.5-0.7 мкм и увеличивается по мере твердения материала. К 28-суточному возрасту (рис.3в) толщина новообразований увеличивается до 0.8-1.0 мкм, а в возрасте 90 сут (рис.3г) достигает 1.0-1.5 мкм.

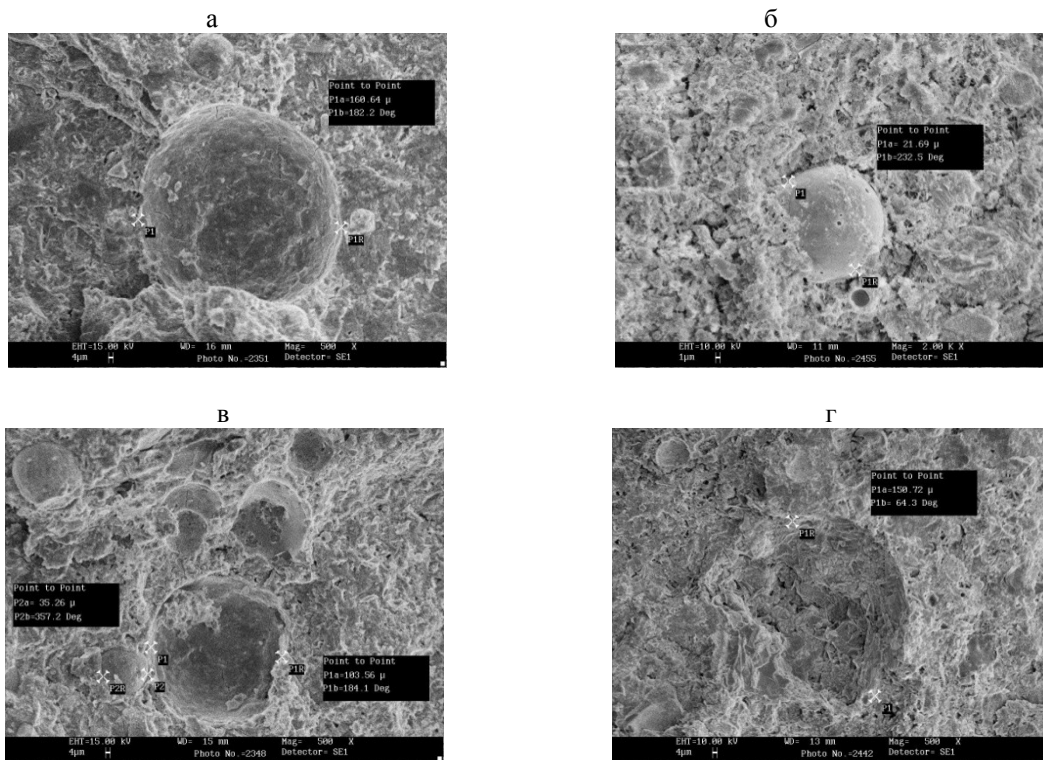


Рис.3. Микрофотографии золоцементного камня в возрасте, сут:  
а – 3; б – 7; в – 28; г – 90

По данным РФА и ДТА установлено снижение гидроксида кальция в золоцементных составах по сравнению с цементными. Новообразования вокруг зольных частиц можно отнести к продуктам взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  со стекловидной фазой золоотходов. Под микроскопом отчетливо видны пластины  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также большое количество этtringита и тоберморита в виде сферических сростков тонкоигольчатых кристаллов, которые кристаллизуются как на поверхности зольной частицы, так и в порах, заполняя их и способствуя уплотнению структуры цементного камня.

Основываясь на работах исследователей в области твердения минеральных вяжущих [1, 3, 4, 6, 7], механизм взаимодействия частиц золы с продуктами гидратации цемента и твердения золоцементных композиций можно представить следующим образом. Ионы кальция и коллоидные частицы гидроксида кальция, образующиеся при гидратации минералов силикатов, насыщают раствор вблизи поверхности клинкерных частиц и за счет процессов диффузии перемещаются в зону меньших концентраций. Часть из них под действием межмолекулярных и электростатических сил адсорбируются на поверхности зольных частиц. Эта поверхность выполняет роль подложки, над которой возникают зародыши гидратных новообразований за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Зародыши покрывают всю поверхность зольных частиц. Вокруг зерен золы возникает оболочка из гидратных новообразований, главными из которых являются гидросиликаты кальция. Между оболочкой из новообразований и поверхностью зольной частицы сохраняется тончайший слой жидкой фазы, через который идут процессы массообмена между стеклофазой зольной частицы, с одной стороны, и возникшей оболочкой новообразований, с другой. На этой стадии процессы кристаллизации идут через раствор. Пуццолановая реакция химического взаимодействия между частицами золоотходов и продуктами гидратации цемента наиболее интенсивно проходит в ранние сроки с постепенным замедлением в последующие сроки твердения. В сравнительно ранние сроки твердения сцепление оболочки новообразований частицей золоотходов осуществляется через тончайший слой жидкой фазы. По мере уменьшения толщины этого слоя прочность связи возрастает. На электронном снимке микроструктуры золоцементного вяжущего за 7 сут твердения (рис.3б) видно, что слой новообразований вокруг зольной частицы представляет собой неплотную, как бы губчатую структуру со множеством пор и капилляров, расположенных на поверхности зольной частицы. Очевидно, что слой новообразований такой структуры не препятствует фильтрации воды к поверхности зольных частиц, как и продуктов растворения стеклофазы от ее поверхности. Гель, образующийся при дальнейшем углублении процессов взаимодействия гидроксида кальция с продуктами растворения стеклофазы золы, не только увеличивает толщину слоя новообразований, но и уплотняет ранее сложившуюся структуру этого слоя, откладываясь в капиллярных промежутках. Затем происходит перекристаллизация микрокристаллов в более крупные с образованием гидросиликатов меньшей основности, что приводит к повышению прочности оболочки. При этом толщина переходного слоя постепенно уменьшается до образования прямого контакта оболочки новообразований с поверхностью зольной частицы. В связи с затруднением доступа новых порций гидроксида кальция процессы связывания кремнекислоты замедляются и уменьшается скорость растворения стеклофазы. В ее поверхностном слое остаются не перешедшие в раствор кремнекислородные радикалы, в которых часть атомов кислорода замещена гидроксильными группами. Такие радикалы обладают высокой реакционной способностью и легко взаимодействуют с ионами кальция, образуя зародыши гидросиликатов кальция непосредственно на поверхности стеклофазы. Возникающие зародыши постепенно обрастают гелем новообразований. Таким образом, наряду с химическим взаимодействием по растворному механизму в золоцементных композициях развивается топохимический процесс взаимодействия непосредственно на поверхности стеклофазы, что благоприятствует последующему плотному и прочному срастанию зольных частиц с окружающей оболочкой и сопровождается увеличением прочности контактов. На электронно-микроскопической фотографии (рис.3г) видно, что в возрасте 90 сут стекловидная поверхность зольной частицы как бы разъедена гидроксидом кальция, выделяющимся при гидратации цемента. В то же время поверхность частички золоотходов практически полностью покрылась новообразованиями и срослась с цементным камнем, уплотняя его структуру.

Приведенный механизм твердения золоцементных композиций в целом согласуется с показаниями прочностных испытаний и результатами физико-химических методов исследования золоцементных вяжущих.

#### **Литература**

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
2. Павленко В.И., Фофанов Г.М. Рентгеноструктурный анализ строительных материалов: учеб. пособие. М., 1983. 282 с.
3. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
4. Данилович И.Ю., Сканава Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов. М.: Высшая школа, 1988. 281 с.
5. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. М.: Стройиздат, 1977. 408 с.

6. Смешанные цементы на основе гранулированного медно-никелевого шлака, извести и гипса / Б.И.Гуревич, В.В.Тюкавкина, А.М.Калинкин, Е.В.Калинкина // Строительные материалы. 2009. № 2. С. 46-48.
7. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакция в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 420 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Белогурова Татьяна Павловна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [belog\\_tp@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_tp@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Миханюшина Ирина Анатольевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [mihan\\_ia@chemy.kolasc.net.ru](mailto:mihan_ia@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Беляевский Александр Трифонович,**

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

##### **Belogurova Tatyana Pavlovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [belog\\_tp@chemy.kolasc.net.ru](mailto:belog_tp@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Mikhanoshina Irina Anatolyevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [mihan\\_ia@chemy.kolasc.net.ru](mailto:mihan_ia@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Belyaevsky Aleksandr Trifonovich,**

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

УДК 666.762.16 : 34

## **РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ МАГНИЙ- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ**

**Н.Н.Гришин, О.А. Белогурова, Калинников В.Т.**

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

#### **Аннотация**

Установлены основные параметры системы, определяющие условия теплопроводности и термического разрушения огнеупорных футеровок, исходя из представлений неравновесной термодинамики. Получена аналитическая зависимость коэффициента теплопроводности от параметров керамической матрицы. Проанализированы данные по теплопроводности плотных и легковесных огнеупоров, а также строительных материалов. Подтверждено, что основным макроскопическим параметром, определяющим их теплопроводность, является кажущаяся плотность. На основании предложенной модели получен ряд огнеупорных материалов из магний- и алюмосиликатного сырья Кольского полуострова с высокой термостойкостью, приведены их свойства.

#### **Ключевые слова:**

*форстеритографитовый, муллитографитовый и муллитокарбидкремниевый огнеупор, антиоксидант.*

## **DEVELOPMENT OF PRINCIPLES OF PRODUCING HEAT-RESISTANT MAGNESIUM- AND ALUMINOSILICATE REFRACTORIES**

**N.N. Grishin, O.A. Belogurova, V.T. Kalinnikov**

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

#### **Abstract**

Basic system parameters that determine the conditions of thermal conductivity and thermal destruction of refractory linings, based on the concepts of non-equilibrium thermodynamics have been established. Analytic dependences of heat conductivity coefficient on parameters of ceramic matrix were established. The data on the thermal conductivity of dense and lightweight refractories and building materials were analyzed. It has been confirmed that the main macroscopic parameter that determines their thermal conductivity is the apparent density. Based on the proposed model we received a number of



refractory materials from magnesium- and aluminosilicate raw materials of the Kola Peninsula with high heat resistance, their properties are listed.

**Keywords:**

forsterite-carbon, forsterite- silicon carbide, mullite-carbon and mullite-silicon carbide materials, antioxidant,

Основное термодинамическое соотношение для деформируемых тел при обратимом процессе утверждает, что малое изменение внутренней энергии твердого тела равно разности полученного данной единицей объема количества тепла и произведенной силами внутреннего напряжения работы [1]:

$$dE = TdS + \sigma_{ik} \cdot du_{ik}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений, определяющий  $i$ -компоненту силы, действующей на элемент поверхности;  $du_{ik}$  – тензор деформации, определяющий изменение элемента длины при деформации тела.

Вблизи порога разрушения система не является равновесной, но ее малые элементы массы еще находятся в состоянии локального равновесия. Для неравновесно протекающего процесса деформации, но при выполнении условия локального равновесия уравнение (1) запишется как:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} + \sigma_{ik} \frac{du_{ik}}{dt}. \quad (2)$$

Закон сохранения энергии в открытых системах, участвующих в неравновесном процессе, в отсутствии диффузионных потоков, химических и изоморфных превращений имеет вид [2]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dq}{dt} - P \frac{dV}{dt} - \frac{1}{\rho} \Pi : \text{grad } U, \quad (3)$$

где  $dq$  – элементарная теплота;  $\Pi$  – тензор давлений;  $\rho$  – плотность;  $\text{grad } U$  – градиент скорости движения соседних слоев деформируемого тела.

Производная энтропии по времени для неравновесного процесса при тех же условиях выражается уравнением:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\text{div} J_q}{\rho T} - \frac{1}{\rho T} \Pi : \text{grad } U, \quad (4)$$

где  $J_q$  – поток тепла.

Подставив (3) и (4) в (2), с учетом того, что:

$$\rho \cdot \frac{dq}{dt} = -\text{div} J_q \quad (5)$$

получим

$$-P \cdot \frac{dV}{dt} = \sigma_{ik} \frac{du_{ik}}{dt}. \quad (6)$$

Перейдем от скорости изменения термодинамических параметров к полным дифференциалам:

$$-PdV = \sigma_{ik} \cdot du_{ik}. \quad (7)$$

Таким образом, работа по изменению тензора деформации равна работе изменения объема деформируемого тела. Этот результат получен исходя из закономерностей поведения термодинамической системы в неравновесных, но еще при сохранении требования локального равновесия, т.е. в области справедливости уравнений (3, 4).

Из (7) следует, что уравнение (1) можно представить:

$$dE = TdS - PdV. \quad (8)$$

Тогда с учетом (7) свободная энергия деформируемого тела  $F = E - TS$  описывается уравнением:

$$dF = -SdT + \sigma_{ik} du_{ik}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) дифференцированием  $F$  по компонентам тензора деформации при постоянной температуре получено дифференциальное уравнение для тензора напряжений [1]:

$$\sigma_{ik} = \left( \frac{dF}{du_{ik}} \right)_T. \quad (10)$$

Полный дифференциал для свободной энергии деформированного тела дается выражением [1]:

$$dF = [Ku_{ll}\sigma_{ik} + 2\mu (u_{ik} - 1/3 u_{ll} \sigma_{ik})] du_{ik}, \quad (11)$$

откуда на основании (10) получено выражение для  $\sigma_{ik}$ :

$$\sigma_{ik} = -K\alpha(T - T_0)\delta_{ik} + Ku_{ll}\delta_{ik} + 2\mu(u_{ik} - 1/3 u_{ll}\delta_{ik}), \quad (12)$$

причем  $\alpha(T - T_0) = u_{ll}$ , где  $u_{ll}$  – относительное изменение объема при деформации;  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения тела;  $K$  – модуль всестороннего сжатия,  $\mu$  – модуль сдвига. Первое слагаемое в уравнении (12) имеет размерность тензора напряжений. Поскольку уравнения (7, 9) справедливы для неравновесного процесса, то все последующие вытекающие из нее зависимости, в частности формула (12), могут быть использованы для описания неравновесной деформации в огнеупорных материалах при нагреве.

Школой И.Пригожина показано, что основные законы сохранения (3), (4) остаются справедливыми и для процесса теплопереноса, протекающего в условиях, весьма далеких от равновесия (за пределами линейности) [3]. Это служит дополнительным основанием корректности использования уравнений (10), (12).

Анализ напряжений, возникающих в твердых телах, при нагреве и неравновесном деформировании, позволяет обосновать критериальные уравнения термостойкости для огнеупоров. Например, при сливе металла с температурой 1700<sup>0</sup>С в ковш с температурой 800<sup>0</sup>С футеровка нагревается со стороны металла. Прилегающий к ней слой расширяется и испытывает сжимающее усилие, внутренние, менее нагретые слои, испытывают равное им растягивающее усилие. Поскольку керамические материалы более устойчивы к сжатию, чем к растяжению, во внутренних слоях футеровки зарождаются трещины. При освобождении ковша градиент температур меняет знак и наблюдается зарождение трещин в наружном слое футеровки. Первое слагаемое уравнения (12) показывает, что при наличии в твердом теле градиента температур возникают механические напряжения, которые реализуются в менее горячем слое футеровки в виде растягивающих. В этом случае:

$$\sigma'_{\text{раст.}} = K\alpha(T - T_0), \quad (13)$$

$K$  – коэффициент всестороннего сжатия из формулы (12),  $\sigma'_{\text{раст.}}$  – растягивающее усилие, возникающее в холодном слое футеровки. Откуда:

$$\Delta T = \sigma'_{\text{раст.}} / \alpha K, \quad (14)$$

где  $\Delta T = T - T_0$  – разность температур между горячим и "холодным" слоями футеровки. За критерий термостойкости принимают разность температур, при которой возникающая нагрузка на растяжение равняется соответствующему пределу прочности. Тогда уравнение (14) записывается в виде:

$$R_0 = \sigma_{\text{раст.}} / \alpha K, \quad (15)$$

где  $R_0$  – критерий термостойкости,  $\sigma_{\text{раст.}}$  – предел прочности при растяжении.

Согласно формуле (15), чем больше предел прочности материала при растяжении, меньше коэффициент линейного расширения и коэффициент всестороннего сжатия, тем больший перепад температур материал выдерживает. Поскольку тепловой поток через огнеупорную футеровку стремится уменьшить градиент температур и процесс переноса имеет линейную зависимость с коэффициентом пропорциональности  $\lambda$ :

$$J_q = -\lambda \text{grad} T, \quad (16)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $J_q$  – тепловой поток.

Соответственно, коэффициент теплопроводности будет также линейно уменьшать  $\Delta T$ , поэтому чем больше коэффициент теплопроводности, тем более термостоек материал:

$$R = \sigma_{\text{раст.}} \lambda / \alpha K. \quad (17)$$

Целенаправленно изменяя при синтезе огнеупоров данные характеристики, можно управлять их термостойкостью. Наибольшие возможности управления термостойкостью заложены в теплопроводности.

Аналитическое выражение коэффициента теплопроводности целлюлозы как функции температуры и пористости получено Гладковым С.О. в виде [4]:

$$\lambda(m, T) = R_1(1-m)^2 + R_2(1-m) + R_3m(1-m) + R_4m^2, \quad (18)$$

где  $R_1, R_2, R_3, R_4$  – функции концентрации дефектов, параметров фонон-фононного, фонон-фотонного, фотон-фотонного взаимодействия и взаимодействия фононов с дефектами, скорости звука, деформации под влиянием чужеродных атомов и др. Причем никаких допущений, запрещающих использовать эту формулу для других материалов, автором сделано не было.

Выразив  $m$  через плотности:

$$m = \frac{\rho_1 - \rho}{\rho_1 - \rho_2},$$

где  $\rho$  – кажущаяся плотность;  $\rho_1$  – истинная плотность;  $\rho_2$  – плотность свободного объема пористого материала.

Исключив  $\rho_2$  и заменив в уравнении (18)  $m$  на  $1 - \frac{\rho}{\rho_1}$ , получим зависимость теплопроводности огнеупоров и керамики от кажущейся плотности:

$$\lambda = A_0 + A_1\rho + A_2\rho^2,$$

где  $A_0, A_1, A_2$  – линейные функции от  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , что позволяет прогнозировать наиболее критические и благоприятные температурные режимы работы футеровок.

Нами проанализированы данные по теплопроводности как плотных, легковесных огнеупорных, так и строительных материалов. Было подтверждено, что основным макроскопическим параметром, определяющим его теплопроводность, является кажущаяся плотность. На основании предложенной модели получен ряд огнеупорных материалов из магний- и алюмосиликатного сырья Кольского полуострова с высокой термостойкостью (табл. 1, 2) [5-10].

**Таблица 1.** Свойства высокотермостойких форстеритосодержащих огнеупоров

Тип огнеупора	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Пористость, %	Термостойкость, теплосмен (1300°С – вода)
Форстеритографитовый антиоксидант Al	2010-2210	12-15	25-28	До 58
Al+Si*	1970-2100	10-12	19-24	До 34
Si	2020-2100	10-11	До 23	До 29
SiC+Si	2060-2090	До 12	До 25	До 21
Форстеритокарбид-кремниевый добавка Si	2460-2660	7-10	18-25	До 34
Форстеритошпинельный	2380-2580	9-12	23-25	До 10

\*Si – отход производства ферросилиция.

**Таблица 2.** Физико-технические характеристики муллитосодержащих огнеупоров из кианита

	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Термостойкость, теплосмен, (1300°С – вода)
Муллитографитовый	2050-2150	25-27	40
Муллитокордиеритографитовый	До 2150	До 25	30
Муллитокордиеритокремниевый	2150-2500	18-22	45
Модифицированный муллитокордиеритовый	2100-2300	20-23	45

#### Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. С. 247.
2. Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
4. Гладков С.О. Физика пористых структур. М.: Наука. 1997. 175 с.
5. Гришин Н.Н., Белогурова О.А. Влияние структурирующих добавок на термостойкость форстеритовых огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 9. С. 3-8.
6. Белогурова О.А., Гришин Н.Н. Высокотермостойкие муллитографитовые материалы // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 9. С. 35-39.
7. Белогурова О.А., Гришин Н.Н. Высокотермостойкие муллитокордиеритокремниевые материалы // Новые огнеупоры. 2008. № 11. С. 44-46.
8. Белогурова О.А., Гришин Н.Н. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7-8. С. 48-55.
9. Особенности поведения кианита в псевдозакрытой и псевдооткрытой системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – C / Н.Н. Гришин, О.А. Белогурова, А.Г. Иванова, Ю.Н. Нерадовский, Ю.Л. Войтеховский // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 9-13.
10. Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В. Термостойкие огнеупоры из кианитовой руды Кейвского месторождения // Новые огнеупоры. 2013. № 9. С. 19-23.

#### Сведения об авторах

##### **Гришин Николай Никитович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, grishin@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Белогурова Ольга Александровна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, belog\_oa@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Grishin Nikolay Nikitovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, grishin@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Belogurova Olga Alexandrovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, belog\_oa@chemistry.kolasc.net.ru

## ЖЕЛЕЗОРУДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ КАК КОМПОНЕНТ СПЕЦИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Б.И. Гуревич, Е.В. Калинин, А.М. Калинин, В.В. Тюкавкина, Е.С. Серова*

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

### Аннотация

Механоактивированный железорудный концентрат ОАО «Олкон» рассмотрен в качестве компонента специальных смешанных вяжущих, обладающих большой объемной массой. Исследованы композиции портландцемент – ЖРК – вода и ЖРК – гипс – вода. Установлено, что методом прессования возможно получить материал на основе механоактивированных композиций ЖРК – гипс (фосфогипс) с прочностью ~10 МПа и объемной массой 3.8-3.9 г/см<sup>3</sup>, состоящий из 95-98% ЖРК и 5-2% гипса. Этот материал может быть использован для изготовления специальных облицовочных плиток, защищающих от радиации.

### Ключевые слова:

*железорудный концентрат, композиционные вяжущие, механоактивация.*

## IRON-ORE CONCENTRATE AS A COMPONENT OF SPECIAL COMPOSITE BUILDING MATERIAL

*B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, A.M. Kalinkin, V.V. Tukavkina, E.S. Serova*

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

### Abstract

Mechanically activated iron-ore concentrate (IOC) JSC «OLKON» has been studied as a component of special composite binding material with a large volume weight. Portland cement – IOC – water and IOC – gypsum – water compositions have been investigated. It has been concluded that it is possible to obtain material based on the mechanically activated iron-ore concentrate and gypsum (phosphogypsum) using pressing method. This material consists of 95-98% IOC and 5-2% gypsum and its compressive strength is ~10 MPa and volume weight is 3.8-3.9 g/cm<sup>3</sup>. This material can be used for production of the special facing tiles protecting from radiation.

### Keywords:

*iron-ore concentrate, blended cement, mechanical activation.*

Железорудный концентрат (ЖРК), полученный из железистых кварцитов Оленегорского месторождения, включающих минералы железа – магнетит, гематит, магнезиально-железистые силикаты, в данной работе рассмотрен в качестве возможного сырья для получения вяжущих материалов и мелкозернистых бетонов специального назначения, обладающих большой удельной массой. Вяжущие такого типа находят применение при строительстве атомных станций для защиты от  $\gamma$ -излучения [1]. Также исследовано взаимодействие ЖРК с гипсом, которое, возможно, могло бы найти применение в технологии грануляции и брикетирования концентратов руд [2].

Химический состав использованного ЖРК ОАО «Олкон», мас. %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 63.40, FeO – 26.70, SiO<sub>2</sub> – 7.75, MgO – 0.80, CaO – 0.60, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.40, MnO – 0.11, Na<sub>2</sub>O – 0.06, K<sub>2</sub>O – 0.06, TiO<sub>2</sub> – 0.05, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.02, п.п.п. – 0.05. Минеральный состав ЖРК: магнетит – 91.0-92.0, гематит – 1.0-2.0, кварц – 2.0-3.0, амфибол – 0.5-1.0, пироксен – 0.3-0.5, полевошпат – 0.5-1.0, прочие – 0.2-0.5. По гранулометрическому составу ЖРК представляет собой мелкозернистый продукт с модулем крупности  $M_k = 1.8$ . Двухфазный гипс представлен двумя образцами – природный гипс и фосфогипс. Для повышения реакционной способности компонентов их смеси подвергали механоактивации (МА) на планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде в течение 270 с.

**Композиция портландцемент – ЖРК – вода.** К смеси портландцементного (ПЦ) клинкера с 5 мас. % гипса добавляли тонкомолотый ЖРК с целью получить вяжущее с объемной массой, превышающей плотность обычного портландцемента. Сравнивали прочность при сжатии полученного смешанного вяжущего, в составе которого количество клинкера уменьшали от 100 мас. % вплоть до 1 мас. %, замещая его ЖРК, с прочностью чистого ПЦ с учетом доли последнего в соответствующих смесях. Образцы твердели во влажных условиях при температуре 20±2°C. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Данные по прочностям при сжатии ( $R_{сж}$ ), приведенные в табл. 1, показывают, что при твердении изученных композиций ЖРК – клинкер – гипс (5 мас. %) для всех составов и сроков твердения получаем прочность, превосходящую расчетную величину, определенную на основе содержания ПЦ клинкера в композиции (считая, что ЖРК – инертный наполнитель). Относительный прирост прочности составляет от 1.2 до 29.0%. Вместе с тем измеренная объемная масса затвердевшего материала не достаточно высока. Как у обычного ПЦ, она находится в пределах 2.3-2.4 г/см<sup>3</sup> независимо от содержания ЖРК в смеси, что объясняется удобоукладываемостью массы.

**Таблица 1.** Влияние добавки ПЦ клинкера и 5 мас. % гипса к ЖРК на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов, твердеющих во влажных условиях (состав 1:0)

№ состава	Состав, мас. %		$S_s$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{сж}$ через...сут, МПа			$R_{сж}$ , % через...сут			$\Delta R_{сж}$ , % через...сут		
	клинкер	ЖРК			7	28	180	7	28	180	7	28	180
Б/н	100	–	710	0.31	48.3	58.3	69.5	100	100	100	–	–	–
7	70	30	592	0.26	34.4	52.2	53.2	71.2	89.9	76.5	1.2	19.9	6.5
6	50	50	558	0.25	32.1	47.7	49.1	66.5	81.8	71.0	16.5	31.8	21.0
5	30	70	500	0.25	26.3	34.3	38.7	54.4	59.0	55.7	24.4	29.0	25.7
4	10	90	428	0.21	16.4	16.8	16.8	34.0	28.9	24.2	24.0	18.9	14.2
3	5	95	449	0.20	5.0	5.6	6.7	10.4	9.6	9.6	5.4	4.6	4.6
2	3	97	463	0.19	3.1	3.0	3.0	6.4	5.2	4.3	3.4	2.2	1.3
1	1	99	466	0.18	0.7	0.9	0.7	1.4	1.5	1.0	0.4	0.5	0.5

Таким образом, для получения специального вяжущего с необходимой объемной массой подход, основанный на «разбавлении» портландцемента механоактивированным железорудным концентратом, не дает желаемых результатов.

**Композиция ЖРК – гипс – вода.** Смесь ЖРК с 5-10 мас. % природного двуводного гипса (в некоторых опытах вместо природного гипса добавляли фосфогипс) подвергали МА в планетарной мельнице в течение 270 с. В некоторых опытах к этим составам добавляли малые (1-5 мас. %) количества ПЦ клинкера. Следует отметить, что природный гипсовый камень не подвергали предварительной термической обработке для превращения его в полуводный гипс, как при обычной гипсовой технологии [3].

Прочности при сжатии и плотность затвердевшего материала для пластичных образцов состава 1:0, твердевших на воздухе при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности 60-70%, приведены в табл.2. Согласно этим результатам, полученное воздушное вяжущее обладает прочностью до 15 МПа, но недостаточно высокой объемной массой ( $\gamma$ ).

**Таблица 2.** Влияние добавки гипса и ПЦ клинкера к ЖРК на прочность при сжатии образцов воздушного твердения (состав 1:0) и объемную массу ( $\gamma$ )

№ состава	Состав, мас. %			$S_s$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{сж}$ , % через...сут				$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>
	ЖРК	клинкер	гипс			1	7	28	180	
8	99	1	5	470	0.18	6.9	14.8	15.2	15.0	2.5
9	97	3	5	465	0.19	3.2	4.1	4.2	4.9	2.9
10	95	5	5	452	0.20	2.7	5.6	4.7	–	3.7
12	99	1	5	466	0.25	1.3	1.6	1.4	–	–

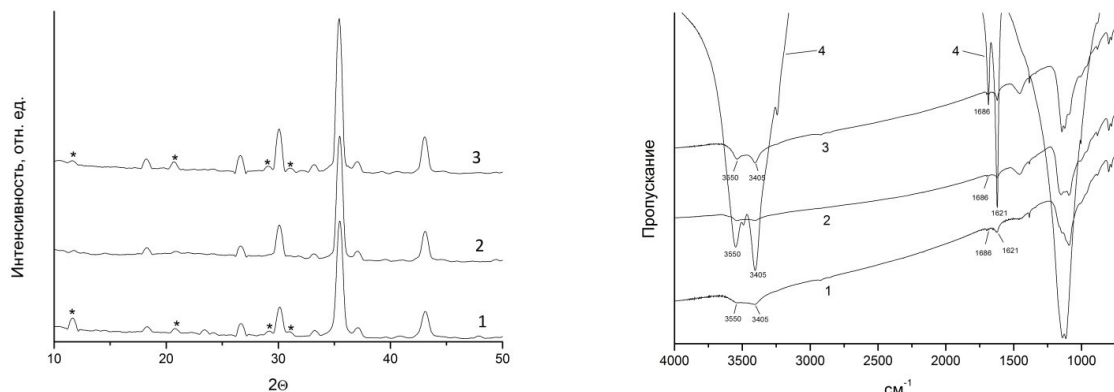
Согласно данным табл.3, замена природного гипса на фосфогипс не оказывает существенного влияния на прочность затвердевшего материала.

**Таблица 3.** Влияние вида сульфатной добавки на прочность образцов воздушного твердения

№ состава	Состав, мас. %				В/Т	$R_{сж}$ через...сут, МПа		
	ЖРК	гипс	фосфогипс	клинкер		1	7	28
11	100	5	–	–	0.25	1.9	4.0	
19	100	–	5	–	0.25	0.9	2.0	
13	100	10	–	–	0.28	1.7	5.4	
17	100	–	10	–	0.25	1.7	2.2	
12	99	5	–	1	0.25	1.3	1.6	
18	99	–	5	1	0.25	0.7	1.4	

Предположительно, механизм твердения исследованных композиций следующий. Согласно данным РФА, в механоактивированной смеси ЖРК и природного гипса исчезают рефлексы двуводного гипса, присутствующего в исходной композиции (рис., слева). В то же время в ИК-спектрах исходной и механоактивированной смеси присутствуют полосы деформационных колебаний воды 1621 и 1686 см<sup>-1</sup>, совпадающие по положению с аналогичными полосами двуводного гипса (рис., справа). Это указывает на то, что при МА исходной смеси не происходит дегидратации двуводного гипса, а имеет место частичная аморфизация компонентов, затрагивающая в большей степени природный гипс. Это приводит к тому, что существенно увеличивается его растворимость, приводящая к образованию раствора, пересыщенного по двуводному гипсу. После образования пересыщенного раствора дальнейшее растворение аморфизированного

двуводного гипса затрудняется, и вместо этого образуется коллоидальная гелеобразная масса, которая с течением времени кристаллизуется, образуя двуводный гипс, и становится цементирующей связкой для тонкоизмельченного ЖРК. Рефлексы двуводного гипса проявляются в рентгенограммах и ИК-спектрах 7-суточных затвердевших образцов (рис.).



Рентгенограммы (слева) и ИК-спектры (справа) композиции ЖР – природный гипс (10 мас. %):

1 – исходная смесь без МА; 2 – механоактивированная смесь; 3 – затвердевший материал на основе МА-смеси в возрасте 7 сут; 4 – природный гипс

С целью повышения объемной массы материала на основе разработанного смешанного вяжущего изготовили образцы цилиндров, в состав которых вводили немолотый ЖРК в качестве наполнителя. Соотношение вяжущее : немолотый ЖРК составляло 1:1. Цилиндры с поперечным сечением 2x2 см<sup>2</sup>, прессованные под давлением 50±3 МПа, твердели в течение 1 сут в указанных выше условиях. Результаты измерения прочности при сжатии и плотности затвердевшего материала приведены в табл.4.

**Таблица 4.** Влияние состава вяжущего и отношения В/Т на прочность  $R_{сж}$  прессованных образцов и их объемную массу (состав 1:1) при твердении на воздухе

№	Состав вяжущего, мас. %				В/Т	$R_{сж}$	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>
	ЖРК	гипс	фосфогипс	клинкер			
20	100	5	–	–	0.07	3.5	3.12
20	100	5	–	–	0.13	5.4	3.20
20	100	5	–	–	0.09	9.2	3.84
22	100	10	–	–	0.09	6.0	3.81
23	100	–	10	–	0.09	10.7	3.94
21	100	–	5	–	0.09	9.0	3.81
24	99	5	–	1	0.09	3.5	3.79
25	99	–	5	1	0.09	5.3	3.86

### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что методом прессования возможно получить материал на основе механоактивированных композиций ЖРК – гипс (фосфогипс) с прочностью ~10 МПа и объемной массой 3.8-3.9 г/см<sup>3</sup>, состоящий из 95-98% ЖРК и 5-2% гипса. Этот материал может быть использован для изготовления специальных облицовочных плиток, защищающих от радиации.

### Литература

1. Влияние механоактивации бадделеитового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов / Б.И. Гуревич, А.М. Калинин, В.В. Тюкавкина, Е.В. Калинкина // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 5. С. 736-737.
2. Равич Б.М. Брикетирование руд. М.: Недра, 1982. 183 с.
3. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Рос. хим. журнал. 2003. Т. XLVII, № 4. С. 18-23.

### Сведения об авторах

#### Гуревич Бяся Израилевна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

#### Калинкина Елена Владимировна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

**Калинкин Александр Михайлович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

**Тюкавкина Вера Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, tukav\_vv@chemy.kolasc.net.ru

**Серова Екатерина Сергеевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН,  
г.Апатиты, Россия, serova@chemy.kolasc.net.ru

**Gurevich Basia Izrailievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

**Kalinkina Elena Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

**Kalinkin Alexander Mikhailovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

**Tukavkina Vera Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tukav\_vv@chemy.kolasc.net.ru

**Serova Ekaterina Sergeevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC  
of the RAS, Apatity, Russia, serova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 538.911

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ СТАЛАКТИТОВ

**Т.А. Екимова, А.И. Григорчук, К.А. Екимов**

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

### Аннотация

Проведены рентгенографические исследования нескольких образцов техногенных сталактитов. Показано, что все образцы являются однофазными и представляют собой кальцит. Во всех исследованных образцах сталактитов текстура имеет одинаковый характер. Текстура не является аксиальной, а имеет сложный многокомпонентный характер и хорошо описывается методом симметризованных гармоник.

### Ключевые слова:

*техногенные сталактиты, дифракционные методы исследования.*

## THE X-RAY STUDIES OF TECHNOGENIC STALACTITES

**T.A. Ekimova, A.I. Grigorchuk, K.A. Ekimov**

*Petrozavodsk state university, Petrozavodsk, Apatity*

### Abstract

The X-ray studies have been carried out for several samples of technogenic stalactites. It has been shown that all the samples are single phase and are calcite. In all the samples of stalactites the texture has the same character. The texture is not the axial, and has a complex multi-character and is well described by the simmetrical harmonics method.

### Keywords:

*technogenic stalactites, x-ray studies.*

Карбонатные сталактиты и сталагмиты образуются не только в пещерах. Сталактиты известны и в искусственных сооружениях из бетона или цементированных строительных материалов: на потерях плотин, мостах, стенах сооружений. Такие сталактиты называют техногенными. Описаны сталактиты на своде Рюриковской крепости в Старой Ладогe, в подвалах Петродворца, под Кировским мостом в Санкт-Петербурге. Сталактиты обнаружены в подвале Парижского вокзала, а сталактитоподобные образования – в Вене, на крыше Парламента, на памятнике Моцарту и других объектах.

Исследование различных техногенных новообразований представляет определенный интерес не только с точки зрения их экзотичности, но и в связи с возможностью определения скорости природных процессов минералообразования, а в ряде случаев и их физико-химических параметров и решения ряда генетических проблем. Сравнение техногенных минералов и минеральных новообразований с подобными природными формами может помочь в реконструкции и моделировании природных процессов [1]. Кроме того, процессы выщелачивания, связанные с современной неблагоприятной экологической обстановкой, кислотными дождями, изменением химизма подземных вод оказывают определенное воздействие на процессы своеобразного аутогенного «техноспеломинарагенеза» [2]. Поэтому процессы техногенного минералообразования возможны и в естественных пещерах, что можно объяснить прямым или косвенным техногенным воздействием.

Также изучение техногенных сталактитов представляет интерес и в области строительства. Появление сталактитов и прочих натечных форм в зданиях и сооружениях может быть индикатором, который показывает наличие неблагоприятных процессов в строительных конструкциях. Понятно, что этот процесс приводит к изменению характеристик строительного материала и, как следствие, к дальнейшему разрушению здания.

Целью данной работы было рентгенографическое исследование техногенных сталактитов различного происхождения из пос. Марциальные Воды и г. Апатиты.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи: проведение качественного фазового анализа с целью определения их фазового состава; индентирование рентгенограмм и уточнение периодов элементарной ячейки; уточнение профильных и структурных характеристик методом Ритвельда.

Образцы техногенных сталактитов были найдены на заброшенных стройках в пос. Марциальные Воды, Республика Карелия (сталактит 1) и в г. Апатиты (сталактиты 2 и 3). Сталактиты представляют собой плотное образование грязно-желтого цвета без внутреннего канала, а сталактит 1 – трубочку с тонкими стенками. Диаметр всех сталактитов в средней части 5-7 мм. Рентгенографирование образцов проводилось на автоматизированных установках ДРОН-3М в железном излучении и ДРОН-6.0, ДРОН-4.07 в медном излучении в интервале углов от 5 до 146° с шагом по углу 0.02°.

С целью определения фазового состава исследуемых образцов был проведен качественный фазовый анализ. Установлено, что все исследуемые сталактиты представляют собой кальцит  $\text{CaCO}_3$ . Кристаллографические характеристики для всех исследуемых образцов и их сравнение с литературными данными представлены в табл.4.

**Таблица 4.** Кристаллографические характеристики исследуемых образцов

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>	Пр. гр.	Z
Сталактит 1	5.002(8)	5.002(8)	17.065(1)	90	372.0(5)	R-3c	6
Сталактит 2	4.994(5)	4.994(5)	17.078(2)	90	371.1(1)	R-3c	6
Сталактит 3	4.995(1)	4.995(1)	17.060(2)	90	368.1(8)	R-3c	6
Кальцит [3]	4.980(1)	4.980(1)	17.224(2)	90	369.93	R-3c	6

Уточнение профильных и структурных характеристик рентгенограммы образцов сталактитов первоначально было выполнено в программе PDWin. На первом этапе уточнялись коэффициенты полинома фона, параметры полуширины дифракционных максимумов, периоды элементарной ячейки и параметры асимметрии пиков. После уточнения профильных характеристик факторы недоверности были слишком высоки, для того чтобы перейти к уточнению структурных характеристик:  $R_{wp}$  ~23-25 %,  $R_p$  ~17-18 %,  $R_{exp}$  ~8-9%,  $\chi^2$  ~3. При этом на рентгенограмме теоретически рассчитанная интенсивность нескольких сильных линий была значительно меньше экспериментальных интенсивностей.

Поэтому была введена поправка на текстуру методом Марча – Долласа. Данный метод позволяет учесть аксиальную текстуру в образце, при этом функция имеет два уточняемых параметра. Введение поправок на текстуру по выделенным направлениям не привело к заметному улучшению результатов, факторы недоверности уменьшились незначительно:  $R_{wp}$  ~20%,  $R_p$  ~16%. Таким образом, было сделано предположение о том, что текстура в образце не является аксиальной, а имеет более сложный, многокомпонентный характер. Для сложной многокомпонентной текстуры функция ориентации кристаллитов может быть рассчитана с использованием функций симметризованных гармоник, где параметры текстуры определяются из нескольких параметров выбранных отражений [4]. Во всех исследуемых образцах техногенных сталактитов параметры текстуры уточнялись вплоть до 4-го порядка включительно. Факторы недоверности, полученные после уточнения профильных и структурных характеристик рентгенограмм образцов, а также значения уточненных параметров в сравнении с литературными данными приведены в табл.2.



**Таблица 2.** Факторы недостоверности, стартовые и уточненные параметры для образцов сталактитов

Параметры	Литературные данные [3]	Сталактит 1	Сталактит 2	Сталактит 3
$a=b, \text{ \AA}$	4.980(1)	4.997(1)	4.994(1)	4.995(1)
$c, \text{ \AA}$	17.224(2)	17.063(2)	17.066(2)	17.060(2)
Координата атома кислорода $x/a$	0.2558(5)	0.2563(4)	0.2567(5)	0.2556(5)
$R_{wp}, \%$		9.61	10.84	6.81
$R_p, \%$		6.89	8.29	6.02
$R_{exp}, \%$		7.56	9.42	8.69
$\chi^2$		1.27	1.09	1.08

Из таблицы 2 следует, что полученные в результате уточнения значения периодов элементарных ячеек и координат атомов для образцов техногенных сталактитов хорошо согласуются с литературными данными. По уточненным значениям координат атомов были построены структуры сталактитов и рассчитаны длины и углы связей в структуре. Все рассчитанные значения длин и углов связей лежат в области ожидаемых значений. Таким образом, можно говорить о корректности и надежности полученных результатов и утверждать, что текстуры в образцах техногенных сталактитов имеют одинаковый характер.

### Литература

1. Натечные техногенные минеральные образования (сталактиты и коры) / С.С. Потапов, Н.В. Паршина, Н.Г. Максимович, В.А. Наумов, А.А. Каздым [Электронный ресурс]. // Естественно-научный институт: сайт. URL: [http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng\\_0286.html](http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0286.html) (дата обращения: 02.09.2015).
2. Древние техногенные спелеообъекты как историко-археологические памятники [Электронный ресурс] // Континент: интернет-газета. URL: <http://kontinentusa.com/drevnie-technogennye-speleoobekty-kak-istoriko-arheologicheskie-pamyatniki/> (дата обращения: 02.09.2015).
3. Markgraf S.A., Reeder R.J. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 590-600.
4. Ahtee M.M., Suortti M.M. Jarvinen M. Correction for preferred orientation in Rietveld refinement // J. Appl. Cryst. 1989. Vol. 22. P. 261-268.

### Сведения об авторах

**Екимова Татьяна Анатольевна,**

к.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, [dery77@mail.ru](mailto:dery77@mail.ru)

**Григорчук Алексей Иванович,**

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, [agrig2@mail.ru](mailto:agrig2@mail.ru)

**Екимов Константин Анатольевич,**

к.ф.-м.н., Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия, [ekostq@mail.ru](mailto:ekostq@mail.ru)

**Ekimova Tatiana Anatol'evna,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [dery77@mail.ru](mailto:dery77@mail.ru)

**Grigorchuk Alexey Ivanovich,**

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [agrig2@mail.ru](mailto:agrig2@mail.ru)

**Ekimov Konstantin Anatol'evich,**

PhD (Physics and Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [ekostq@mail.ru](mailto:ekostq@mail.ru)

УДК 66.074.34, 66.074.387

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОЧИСТКЕ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

**С.А. Ефремов, А.Т. Кабулов, С.В. Нечипуренко**

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

### Аннотация

Описана чистая и недорогостоящая технология получения активированных углей из растительного (кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина сосны и саксаула) и углерод-минерального (шунгит) сырья. Исследована морфология и структура углеродных материалов элементарным анализом, сканирующей электронной микроскопией. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Показано, что время защитного действия полученных сорбентов по отношению к аммиаку увеличивается после импрегнирования их солями никеля. Импрегнированные сорбенты могут использоваться для очистки воздуха от аммиака на промышленных объектах.

### Ключевые слова:

шунгит, кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина саксаула, древесина сосны, удельная площадь поверхности, сканирующая электронная микроскопия, газозвоздушная смесь, аммиак.

# PREPARATION AND RESEARCHING OF NEW ACTIVATED CARBONS PREPARED FROM WOOD WASTE AND THEIR APPLICATION FOR GAS SEPARATION

S.A. Yefremov, A.T. Kabulov, S.V. Nechipurenko

Department of Chemistry and Chemical Technology, KazNU, Almaty, Republic of Kazakhstan

## Abstract

We describe a simple, clean and low-cost technology that converts woods waste into valuable activated carbon products for environmental applications. The morphology and structure of carbon materials based on vegetable (coconut shells, apricot pits, wood of pine and Haloxylon) and carbon-mineral (shungite) raw materials obtained by carbonization and subsequent activation with gas-vapor mixture, have been studied. Sorption and operational characteristics of the obtained sorbents were defined. It has been shown that protective action time of the sorbents to ammonia increased after impregnating of materials with nickel salts. Impregnated sorbents can be used for air purification from ammonia in industrial facilities.

## Keywords:

*shungite rocks, coconut shells, apricot pits, wood of Haloxylon and pine, specific surface area, scanning electron microscopy, gas-air mixture, ammonia.*

## Введение

С развитием промышленного производства активного угля применение этого продукта неуклонно возрастает. В настоящее время активный уголь используется во многих процессах химической технологии. Кроме того, очистка отходящих газов и сточных вод основана главным образом на адсорбции активным углем [1].

Уголь высокого качества получается из скорлупы кокосовых орехов. Для получения активированного угля также используются отдельные редкие сорта ископаемого угля и смолы, древесины различных пород. Активированный уголь может быть получен из других материалов, имеющих слоистую или ячеистую структуру, заполненную разлагающимися при нагреве веществами [2, 3]. Перспективным является также использование не имеющих применения отходов производства – шунгитовых пород месторождения «Большевик», Восточно-Казахстанской области, скорлупы абрикосовых косточек и грецких орехов, появляющихся в больших количествах при производстве кураги, соков, зерен в Южных районах Казахстана и в соседних странах Центрально-Азиатского региона [4].

Целью настоящей работы было получение и исследование модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья для очистки газозвдушных смесей от таких токсичных соединений, как циклогексан и аммиак.

## Материалы и методы

В настоящей работе в качестве углерод-минерального сырья использовали шунгитовые породы месторождения «Большевик», Восточно-Казахстанской области, в качестве растительного сырья – скорлупу кокосов, косточки абрикосов, древесину саксаула и древесину сосны.

**Получение сорбента на основе минерального сырья.** Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды проводили методом пенной флотации. Содержание углерода в полученном концентрате было  $40 \pm 2\%$  [5]. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путем брикетирования через фильеру диаметром 2 мм и подвергали их термической обработке в инертной атмосфере при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ , затем активировали острым водяным паром при температуре  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ , в результате чего их удельная поверхность увеличилась с 30 до  $250\text{ м}^2/\text{г}$ . Увеличение удельной поверхности происходит за счет выгорания аморфного углерода [6].

**Получение сорбента на основе растительного сырья.** Растительное сырье предварительно измельчали до фракции 3÷5 мм в роторной ножевой мельнице РМ 120. Карбонизацию и активацию острым водяным паром проводили по той же методике, что и для сорбентов на основе минерального сырья.

**Импрегнирование полученных сорбентов солями металла.** Для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия по аммиаку было проведено импрегнирование сорбентов хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента с дальнейшим упариванием раствора. В результате проведенных экспериментов были получены углерод-металлические системы [7].

**Определение физико-химических характеристик применяемых сорбентов.** Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор полученных сорбентов определяли методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) по стандартной методике, исходя из данных по измерению изотерм адсорбции – десорбции азота при 77 К с использованием анализатора площади поверхности и размеров пор NOVA 3200E (Quantachrome Instruments, США).

рН водной вытяжки определяли при 3-минутном кипячении 5 г предварительно тонко размолотого сорбента в  $50\text{ см}^3$  дистиллированной воды с обратным холодильником с последующим быстрым фильтрованием суспензии через бумажный фильтр и охлаждением ее перед измерением рН [8].

Влажность сорбента определяли по разнице масс исходного образца (его масса ~1 г) и высушенного при  $110^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в бюксе. Зольность углей находили также взвешиванием навески сорбента массой 1 г, нагревая его в течение 2–2.5 ч при  $800^{\circ}\text{C}$ . Во всех случаях проводили три параллельных опыта [9].

При определении сорбционной емкости по йоду проводили предварительную подготовку образца, состоящую в 10-минутном кипячении 20 г угля в 200 см<sup>3</sup> 0.2 н. раствора HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой в течение 1 ч при 110°C. Для определения 1 г угля встряхивают 15-30 мин со 100 см<sup>3</sup> 0.1 н. раствора йода в KI (25 г/дм<sup>3</sup>), затем аликвоту (10 см<sup>3</sup>) титруют 0.1 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор – крахмал) [10].

Текстуру поверхности полученных сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе MEIJI и электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Для определения элементного состава сорбента, используемого в качестве материала для сравнения (сорбент, используемый в производстве противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия)), использовали рентгенофлуоресцентный анализ.

**Методика исследования сорбционного поглощения аммиака из воздуха.** Сорбция аммиака изучалась на специально сконструированной установке. Исследование проводилось при комнатной температуре в динамических патронах диаметром 10 мм. В динамический патрон подавали газоздушную смесь со скоростью 0.35 л/мин, получаемую путем пропускания воздуха в колбу-барботер, содержащую 50 мл 1Н раствора NH<sub>4</sub>OH. Скорость подачи воздуха в барботер регулировали с помощью реометра. На выходе из реактора газоздушная смесь поступала в приемники с 50 мл 0.01Н раствора серной кислоты. Смену приемников производили через каждые 5 мин.

Методом обратного титрования определяли количество аммиака, затраченного на нейтрализацию серной кислоты, содержащейся в приемнике. По результатам анализа вычисляли концентрацию аммиака в газоздушном потоке на выходе из реактора. Степень очистки устанавливали, сопоставляя полученные данные с данными холостого опыта [11].

### Результаты и их обсуждение

В настоящей работе были получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, а также сорбенты, импрегнированные солями активных металлов:

- 1) сорбент на основе шунгита – № 1;
- 2) сорбент на основе древесины саксаула – № 2;
- 3) сорбент на основе скорлупы кокосов – № 3;
- 4) сорбент на основе косточек абрикосов – № 4;
- 5) сорбент на основе древесины сосны – № 5.

Также для сравнения с полученными образцами были проведены аналогичные исследования активированных углей на основе березы (БАУ) – № 6 и сорбентов, импрегнированных солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов (ГП-7кБ-Оптим, Россия), – № 7.

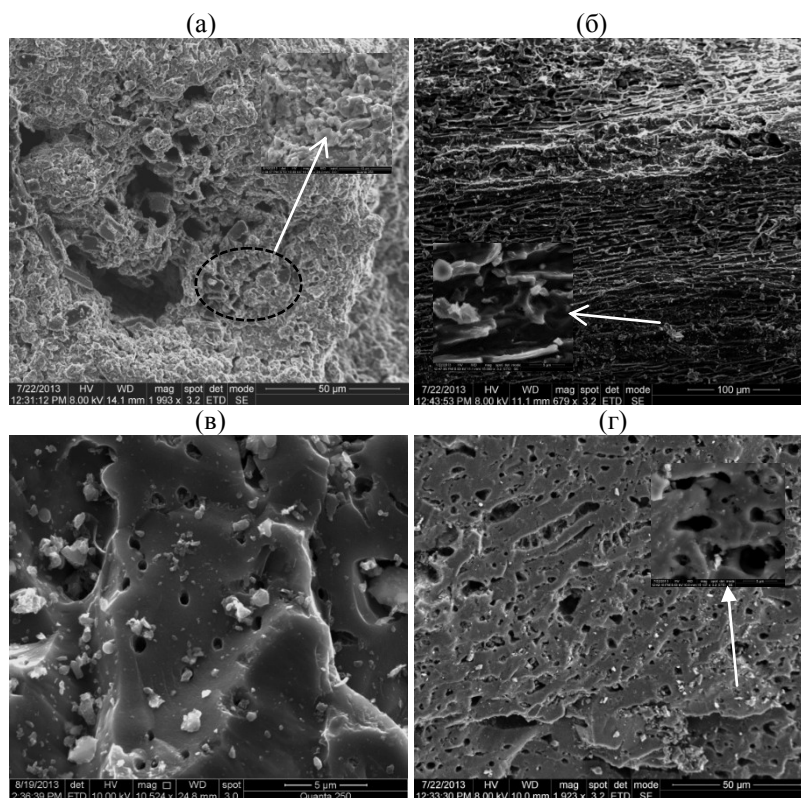
В таблице 1 представлены физико-химические характеристики сорбентов.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики сорбентов

Сорбент	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Характеристика							
Площадь удельной поверхности, $S$ , м <sup>2</sup> /г	245.5	367.8	664.7	815.9	624.95	715.25	625.9
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.44	0.56	0.71	0.77	0.58	0.72	0.71
Зольность, %	27.56	4.93	5.56	5.77	4.35	3.85	6.52
Влажность, %	3.05	4.07	7.15	7.09	2.54	7.93	6.55
pH водной вытяжки	8.4	8.5	7.2	7.1	7.4	6.7	9.5
Адсорбционная активность по йоду, %	20.26	32.64	73.58	63.66	26.82	59.38	56.85

Из таблицы 1 видно, что сорбционные и эксплуатационные характеристики исследуемых сорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят традиционные углеродные сорбенты на основе древесины березы и сорбенты, импрегнированные солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов (ГП-7кБ-Оптим). Сорбенты на основе косточек абрикосов и скорлупы кокосов обладают развитым суммарным объемом пор и наибольшей удельной поверхностью, что свидетельствует о наличии развитого объема микропор.

Для объяснения сорбционных характеристик сорбентов были изучены текстурные характеристики образцов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты электронно-микроскопического исследования сорбентов на основе косточек абрикосов и скорлупы кокосов показали, что их структура имеет трещины в углеродной матрице с большим количеством мезопор на поверхности, что объясняет их высокие показатели площади удельной поверхности; при рассмотрении снимков сканирующей микроскопии сорбента на основе древесины саксаула видно, что при малом увеличении наблюдается неразрушенная основа древесной ткани; в углеродной матрице сорбента на основе шунгита имеются хлопьевидные включения на поверхности (рис.).



Микроснимки сорбентов на основе:

*а – шунгита; б – древесины саксаула; в – скорлупы кокосов; г – косточек абрикосов*

Полученные сорбенты были испытаны для очистки газовой смеси от аммиака. В табл. 2 приведены результаты эксперимента.

**Таблица 2.** Время защитного действия сорбентов по аммиаку

Сорбент	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 7
Время защитного действия					
<i>T</i> , мин	15	25	30	35	135

Из приведенных данных следует, что более длительное время защитного действия показал импрегнированный сорбент, используемый в производстве противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия). При определении элементного состава этого материала рентгенофлуоресцентным методом было установлено, что в состав сорбента входят различные ионы металлов с преобладанием в количественном отношении никеля и меди.

Для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия полученных сорбентов было проведено их импрегнирование хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента солью никеля с дальнейшим вылеживанием и упариванием избыточного раствора. В результате чего были получены углерод-металлические адсорбционные системы с содержанием соли никеля 5-10% массовых, которые также были испытаны для очистки газовой смеси от аммиака (табл.3).

**Таблица 3.** Время защитного действия импрегнированных сорбентов (по аммиаку)

Время защитного действия	Сорбент				
	импрегнированный никелем на основе шунгита	импрегнированный никелем на основе древесины саксаула	импрегнированный никелем на основе скорлупы кокосов	импрегнированный никелем на основе косточек абрикосов	используемый в производстве противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия) – материал сравнения
<i>T</i> , мин	115	120	135	140	135

Из приведенных экспериментальных данных следует, что время защитного действия сорбентов (по аммиаку) увеличивается при импрегнировании их солями переходных металлов, и более наглядно это можно увидеть на примере сорбента на основе шунгита – время защитного действия по аммиаку увеличилось

в 7 раз, с 15 до 115 мин. Это обуславливается тем, что хлопьевидные включения сорбента на основе шунгита имеют большое количество макропор, за счет чего увеличивается концентрация активного металла на поверхности носителя. Соответственно, можно предположить, что в процессе очистки газовой смеси от аммиака импрегнированным сорбентом на основе шунгита преобладает химическая сорбция аммиака ионами металла с образованием комплексов; на поверхности импрегнированных сорбентов на основе растительного сырья протекает как физическая адсорбция на углероде, так и химическая сорбция активным металлом.

#### **Выводы**

1. Получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, импрегнированные солями металлов.
2. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов.
3. Исследована морфология и структура углеродных материалов.
4. Показано, что полученные углерод-металлические системы на основе минерального (шунгит) и растительного сырья проявили высокие сорбционные характеристики и могут быть рекомендованы для очистки промышленных объектов от соединений аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК по проекту «Углерод-металлические каталитические системы для очистки воздуха от токсичных соединений и выхлопных газов автотранспорта».

#### **Литература**

1. Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 216 с.
2. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. Т. 2. Гидрометаллургия. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. С. 308.
4. Машкина С.В. Техничко-экономические аспекты применения активированного угля в технологических процессах // Вестник Инновационного евразийского университета. 2007. № 1. С. 156-159.
5. Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А. Технология обогащения углерод-минеральной шунгитовой породы // Тез. докл. 60-й Респ. науч.-практич. конф. молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии. Алматы, 2006. С. 51.
6. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород / С.В. Нечипуренко, В.Н. Духницкий, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: мат-лы II всерос. науч. конф. Белгород, 2006. С. 170-173.
7. Углерод-металлические системы для очистки газовой смеси от токсичных соединений / Р.Р. Токпаев, С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: мат-лы II всерос. науч. конф. Белгород, 2012. С. 212-215.
8. ГОСТ 25699.6-90 Углерод технический для производства резины. Методы определения рН водной суспензии. Взамен ГОСТ 25699.6-83. Введ. с 1991-07-01 по 1996-07-01. М.: Изд-во стандартов, 1991. 4 с.
9. ГОСТ 11014-81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Взамен ГОСТ 11014-70. Введ. с 1982-07-01 по 1991-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1988. 7 с.
10. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Взамен ГОСТ 6117-52. Введ. 1976-01-01. М.: ИПК изд-во стандартов, 2003. 8 с.
11. ГОСТ 12.4.159-90 Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам. Взамен ГОСТ 12.4.159-75. Введ. с 1991-01-01 по 1996-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1990. 22 с.

#### **Сведения об авторах**

##### **Кабулов Асет Тлеулесович,**

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, aсет.kabulov@mail.ru

##### **Нечипуренко Сергей Витальевич,**

к.т.н., Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, nechipunrenkos@mail.ru

##### **Ефремов Сергей Анатольевич,**

д.х.н., Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, efremsa@mail.ru

##### **Kabulov Aset Tleulesovich,**

Department of Chemistry and Chemical Technology, KazNU, Almaty, Republic of Kazakhstan, aсет.kabulov@mail.ru

##### **Nechipunrenko Sergey Vitalevich,**

PhD (Engineering), Department of Chemistry and Chemical Technology, KazNU, Almaty, Republic of Kazakhstan, nechipunrenkos@mail.ru;

##### **Yefremov Sergey Anatolevich,**

Dr.Sc., (Chemistry), Department of Chemistry and Chemical Technology, KazNU, Almaty, Republic of Kazakhstan, efremsa@mail.ru

УДК 622.362.1.001.4:521.365.036.53

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВА ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ**

## ИЗ ПЕРВОУРАЛЬСКОГО КВАРЦИТА И ПРАКТИКА ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

**А.С. Завёрткин**

*Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия*

### **Аннотация**

Рассмотрены факторы, увеличивающие продолжительность службы футеровки тигельных индукционных печей. Приведены результаты лабораторных исследований, промышленных испытаний кварцитов первоуральского месторождения. Исследовано влияние примесей в кварцитах на износоустойчивость футеровки тигельных индукционных печей.

### **Ключевые слова:**

*первоуральские кварциты, футеровочная масса, индукционная печь, связующая и спекающая добавка, борная кислота.*

## USING THE PERVOURALSK QUARTZITE TO DEVELOP THE COMPOSITION FOR INDUCTION CRUCIBLE FURNACES LINENS AND PRACTICE OF ITS USING

**A.S. Zavertkin**

*Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia*

### **Abstract**

The factors upgrading the service life of the induction crucible furnaces linens have been considered. The results of both the laboratory study and the industrial tests are given for the Pervouralsk quartzite minefield. The influence of impurity content on the linen wear resistance of crucible induction furnaces has been investigated.

### **Keywords:**

*Pervouralsk quartzite, refractory mixture, induction furnace, bonding and sintering addition, boracic acid.*

В настоящее время в нашей стране и за рубежом для футеровки индукционных печей широко применяются кислые футеровочные массы.

В качестве наполнителя футеровки при плавке стали и цветных сплавов на основе меди кроме кислых футеровок применяют обожженный кианит, корунд, магнезит, силикаты алюминия и магния, цирконсодержащие материалы. Для этой цели могут применяться массы муллитового, муллитокварцевого, форстеритового и шпинельного состава.

С точки зрения устойчивости к колебаниям температуры кварцитная футеровка значительно уступает карборундовой, муллитовой, корундовой, цирконовой и шамотной футеровкам, но на практике в нашей стране и за рубежом нашла более широкое применение, чем футеровки другого типа.

Отечественные приготовленные в основном из первоуральского кварцита футеровочные массы, поставляются потребителям без связующей добавки.

Кварцитные массы широко применяются при изготовлении так называемых набивных футеровок как в печах со стальным сердечником, так и в печах без сердечника (открытых тигельных печах).

Кислая футеровка тигля чаще всего готовится из кварцитных порошков, кварцевого песка или шамота – огнеупорные материалы системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . На одном полюсе этой системы находится кремнезем, а на другом – корунд в естественном виде, содержащий 95-98%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Средними между ними являются шамоты (кислые, полукислые и основные в зависимости от содержания в них количества глинозема).

Футеровка тигля постоянно подвергается большим температурным перегрузкам, происходящим при сливе металла из печи с последующей загрузкой в печь холодной шихты. Эти явления происходят постоянно при малой толщине стенок тигля.

Физико-химические свойства кварцитных масс зависят от степени реагирования их с металлом, шлаком и газами. Прежде всего, эти свойства зависят от применяемого природного сырья (цементные или кристаллические кварциты), содержания кремнезема в исходном минеральном сырье, его текстуры, содержания вредных примесей, качества подготовки футеровочной массы по зерновому составу и выбору спекающей добавки.

При спекании рост зерен кварцита компенсирует усадку, создавая плотный слой, который препятствует проникновению реагентов плавки внутрь черепка футеровки тигля.

При выборе кварцитного сырья необходимо учитывать его способность переносить без разрушения резкие температурные колебания, которым подвергается футеровка тигля в процессе службы.

Известно, что первоуральский кварцит с месторождения «Гора Караульная» широко применяется при производстве динаса и набивных футеровочных масс для отечественных и зарубежных индукционных тигельных печей.

Тем не менее проблемы, возникающие при его применении, приводят к тому, что отечественные предприятия автомобильной промышленности вынуждены завозить кварцитные массы из Швеции и Финляндии.

В ряде стран (Германия, США, Япония) были проведены исследования по применению местного кварцитового сырья с целью отказа от получения футеровочных масс по импорту и поставке своей продукции другим странам, в том числе и Российской Федерации.

В Германии были проведены исследования немецкого кварцита месторождения Гросскорбетта. Кварцит применяли с добавкой борной кислоты или глины. Введением добавки исследователи стремились обеспечить достаточное спекание рабочего слоя футеровки тигля без существенного снижения его огнеупорности [1]

В исследовании [2] для плавки бескремнистого чугуна тигель вместимостью 8 т печи промышленной частоты футеруют кварцитной массой фракции от 0 до 3,0 мм. Перед использованием кварцитовый порошок сушат при 140-150<sup>0</sup>С в течение 10 ч. После сушки его смешивают с борной кислотой, вводя 1,9% ее для нижней и средней части тигля, 2,4% – для верхней. При определении количества спекающей добавки в крупнозернистой и мелкозернистой части футеровочной массы было установлено, что оно составило 0,3 и 1,5 мас. % соответственно. Однако зависимость стойкости футеровки от содержания количества связующего не была установлена.

В литературных и практических разработках отсутствуют в достаточной степени данные, показывающие зависимость основных технических свойств (износоустойчивости) футеровки от состава огнеупорной массы.

### Методика исследования

Зерновой состав футеровочных масс был подобран в соответствии с рекомендациями И.С.Кайнарского. Футеровочную массу для прессования готовили влажным способом. Смешивание производили на бегунах лабораторного типа модели 018 в течение 5 мин, прессование образцов выполняли на гидравлическом прессе ПГ-100. Образцы обжигали в печах с силлитовыми нагревателями в атмосфере воздуха при 1000, 1200, 1350 и 1450<sup>0</sup>С с 2- и 4- часовой выдержкой при максимальной температуре, температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой.

Фазовые и структурные соотношения изучали с помощью микроскопа МИН-8. Определяли в образцах футеровочных масс после обжига и эксплуатации содержание кварца, кристобалита и тридимита. Сравнение и расчет содержания отдельных фаз проводили в сопоставлении с эталонными образцами кварца, кристобалита и тридимита. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3М при Cu-, K $\alpha$ -излучении. В качестве внутреннего эталона использовали алюминий. Определение дополнительного расширения образцов производили на приборе ДУ-6 при непрерывном наблюдении за показаниями прибора.

На основании полученных данных корректировали температуру обжига футеровки и количество связующей добавки. Количество связующего было установлено в пределах 1,0-1,5 мас. % для футеровочной массы пода и стен тигля, 2,1-2,4 мас. % для верхней части печи (первоуральский кварцит).

Нами опытным путем было выбрано количество спекающей добавки к первоуральскому, карельскому и шведскому кварцитам [3]. Шведский кварцит применялся в качестве эталонного образца для сравнительного исследования свойств получаемой футеровки. Образцы футеровки из различных кварцитов пропитывали металлом и шлаком в лабораторных условиях с целью установки оптимального количества спекающей добавки к кварциту различного зернового состава. Футеровочной массе из первоуральского кварцита с величиной зерна от 0 до 2,0 мм оптимальным следует считать содержание борной кислоты – от 2,0 до 2,5%, а для состава с величиной зерна от 0 до 4,0 мм – 1,0-1,5% связующего. Взаимодействие образцов с металлом и шлаком проводили при обжиге образцов при температуре 1350, 1400 и 1450<sup>0</sup>С с изотермической выдержкой в течение 2 ч. В результате исследования было установлено, что, начиная с приведенного выше количества связующего, зона пропитки металлом и шлаком образцов, приготовленных из исследуемых футеровочных масс, заметно снижалась. Необходимо отметить, что в кварцитовые массы, приготовленные из кварцитов других месторождений, потребуется, очевидно, вводить другое количество связующего вследствие различия в составе примесей, что подтверждается результатами исследования, приведенного в работах [2, 4].

В результате лабораторных исследований и многолетнего (с 1970 г.) практического использования первоуральского кварцита в футеровке индукционных тигельных печей различной вместимости и выплавке чугуна и сплавов на медной основе на заводе «Тяжбуммаш» (г.Петрозаводск) нами было установлено, что износоустойчивость футеровочных материалов зависит прежде всего от качества сырья, технологии их приготовления, выполнения технологического процесса футеровки, сушки, обжига и эксплуатации футеровки тигля, своевременного и качественного выполнения промежуточных ремонтов футеровки и соблюдения температурного режима плавки. Рациональный зерновой и вещественный состав футеровочной массы, наряду с выше приведенными факторами, определяют не только стойкость футеровки тигля, но и способствуют повышению производительности, улучшению экономичности работы печи и качества выплавляемого металла.

При лабораторных исследованиях футеровочной массы из первоуральского кварцита нами было установлено, что 1-2% добавки борной кислоты обеспечивают спекание кварцитной массы, что согласуется с результатами ранее проведенных исследований [5]. При проведении испытания футеровочных масс из первоуральского и шведского кварцита с добавкой 1% борной кислоты были получены следующие результаты соответственно: огнеупорность 1750 и 1760<sup>0</sup>С; плотность 2,517 и 2,455 г/см<sup>3</sup>; кажущаяся плотность 1,85 и 1,88 г/см<sup>3</sup>; открытая пористость 22,21 и 21,82 %; предел прочности при сжатии 14,5 и 22,3 МПа; линейный рост (1450<sup>0</sup>С, 2 ч) 1,25 и 1,1%; температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа (начало размягчения) 1470 и 1460<sup>0</sup>С; 4%-го сжатия 1520 и 1530<sup>0</sup>С; 40%-го сжатия 1560 и 1570<sup>0</sup>С.

Одной из причин быстрого выхода из строя футеровки тигля следует считать износ ее от скалывания и шелушения (эрозия под воздействием движущегося металла и шлака), возникающий под действием электромагнитных сил в плавильном пространстве печи.

Процессы разрушения футеровки усиливаются под действием термоциклирования.

При всем разнообразии механизма износа футеровки индукционных тигельных печей при плавке чугуна, стали и цветных сплавов на медной основе шелушение (скалывание) частиц, эрозия рабочего слоя тигля во многом обуславливаются взаимодействием футеровки с металлом и шлаком, определяет глубину пропитки шлаком стенки тигля и количество накопленной футеровочным материалом жидкой фазы.

Шелушение и скалывание происходят по причине различия в температурных коэффициентах расширения пропитанных металлом и шлаком и неизменных зон футеровки тигля или модификационных (полиморфных) переходов инфильтрата, проходящих с увеличением объема.

Скорость эрозионного износа футеровки в значительной мере определяется степенью изменения структуры материала, прилегающего к рабочей поверхности тигля, происходящих вследствие увеличения количества жидкой фазы, а также глубиной распространения этих изменений, ухудшающих механические свойства материала футеровки. Изучение картины износа футеровки тигля из первоуральского кварцита после выплавки чугуна и стали в индукционной печи ОКБ-281 на заводе «Тяжбуммаш» (г. Петрозаводск) показало, что износ тигля наиболее интенсивно происходит в шлаковом поясе печи. Испытания футеровочной массы из первоуральского кварцита помимо выплавки чугуна проводили в индукционных печах цветнолитейного цеха петрозаводского завода «Тяжбуммаш». Испытания показали, что при выплавке бронзы (БрОЦ10-2, БрАЖ-9-4л, БрОЦС-5-5-5) и латуни (ЛК80 3л) в печи ИЛТ-1 вместимостью 1 т стойкости опытной футеровки из карельского кварцита Шокшинского месторождения составила 117 плавов [6], а футеровки из первоуральского кварцита от 90 до 112 плавов за кампанию.

Вредное воздействие на футеровку может оказывать слюда в количестве, превышающем 0.5%, снижая огнеупорные свойства. При подготовке футеровочной массы включения слюды переходят в мелкие фракции кварцитного порошка, вызывая их спекание. Слюда и полевые шпаты – природные примеси, вызывающие разрушение футеровки. Выделение паров воды при дегидратации слюды, разложение газовой-жидкостных включений в кварцитных массах и возникновение термических ударов при полном охлаждении тигля существенно влияют на стойкость футеровки. Во время эксплуатации футеровки кварц в контактной с металлом и шлаком зоне футеровки переходит в стабильные модификации кварца, тридимита и кристобалита, объемное расширение которых заканчивается до появления жидкого металла и шлака в печи, а образовавшиеся трещины в футеровке при этих превращениях исчезают («завариваются»).

Таким образом, футеровка из первоуральского кварцита противостоит проникающему действию расплавленного металла и его шлака и является довольно инертной к их химическому воздействию. При выплавке чугуна и цветных сплавов на медной основе футеровка из первоуральского кварцита обладает хорошей огнеупорностью, недорого стоит, поэтому находит широкое применение в России и за рубежом.

Первоуральский кварцит выгодно отличаются от основных и нейтральных футеровочных масс своей низкой стоимостью, сравнительно высокой огнеупорностью и высокой температурой деформации под нагрузкой – 0.2 Н/мм<sup>2</sup>.

В процессе эксперимента установлено, что стойкими в службе из исследованных составов являются те, у которых соотношение SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близки к эвтектическим. Лучшие результаты по стойкости футеровки были получены в составах с большим содержанием SiO<sub>2</sub>. У масс с высокой стойкостью содержание SiO<sub>2</sub> в тонкозернистой части было на 10% выше, чем у других менее стойких смесей, а содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у износостойчивых составов также было выше на 0.3-0.4%.

## Литература

1. Rasch R. Quarzit in Induktionsofenstempfmassen // Giesserei. 1961, Bd. 48, Nr. 16. S. 457-461.
2. Narkort D., Rasch R. Die experimentelle Bemessung des Sintermittels bei Stampfmassen für Induktionsöfen // Giesserei. 1961. Bd. 48, Nr.26. S. 770-773.
3. Заверткин А.С. Исследование факторов стойкости кислой набивной футеровки индукционных печей при плавке чугуна: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1972. 21 с.
4. Gerstmann O. Induktionsofenstampfgemische auf Quarzitbasis // Giessereitechnik. 1964. Bd. 10, Nr. 6. S. 171-176.
5. Кайбичева М.Н. Сравнительные исследования свойств отечественных и шведских кварцитных масс для индукционных печей // Тр. ВостИО. 1970. Вып. 10. С. 199-205.
6. Заверткин А.С. Разработка футеровки из карельских кварцитов для индукционных тигельных печей // Новые огнеупоры. 2009. № 12. С. 3-9.

## Сведения об авторе

**Заверткин Александр Сергеевич,**

к.т.н., Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия, zavt@mail.ru

**Zavertkin Aleksandr Sergeevich,**

PhD (Engineering), Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia, zavt@mail.ru



## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КВАРЦЕВЫХ И КВАРЦ-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ ПЕСКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГАЗОБЕТОНА

А.С. Завёрткин<sup>1</sup>, А.А. Пак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

### Аннотация

Проведены исследования по применению кварцевых и кварц-полевошпатовых песков для получения газобетона. Обоснована необходимость их применения в качестве формовочных материалов для получения газобетона.

### Ключевые слова:

кварцевые и кварц-полевошпатовые пески, формовочные смеси, газобетон.

## THE USING OF ADDITIVES OF QUARTZ AND QUARTZ-FELDSPAR IN AUTOCLAVED AERATED CONCRETE

A.S. Zavertkin<sup>1</sup>, A.A. Pak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia

<sup>2</sup> I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

### Abstract

The investigations have been carried out on the using of quartz and quartz-feldspar in autoclaved aerated concrete. The need for quartz and quartz-feldspar as molding mixtures for autoclaved aerated concrete production, has been demonstrated.

### Keywords:

quartz, and quartz-feldspar sands, molding sand mixtures, autoclaved aerated concrete.

В связи с повышением требований к качеству газобетона проблема обеспечения производства кварцевыми и кварц-полевошпатовыми песками остается актуальной.

Сырьевые ресурсы являются материальной основой для развития строительных материалов, в том числе и для производства ячеистого бетона. Так, например, к концу XVII века стали активно использоваться около 20 видов неметаллических полезных ископаемых. В настоящее время общее количество промышленных минералов и горных пород, используемых в хозяйственной деятельности, превысило 170, в том числе на территории Республики Карелия их отмечено около 50, включая общераспространенные виды [1].

Новые виды сырья по химическому и минеральному составу могут являться (по отношению к применяемым видам) альтернативным источником при производстве ячеистого бетона. Такими видами сырья в Республике Карелия могут быть кварциты, кварцевые и кварц-полевошпатовые пески.

Целью настоящей работы является выяснение возможностей замены привозных кварцевых песков карельскими кварц-полевошпатовыми песками.

В перспективных составах газобетона применяются в основном высококондиционные кварцевые пески. Из-за повышенного спроса эти материалы становятся все более дефицитными. Часто перевозимые в железнодорожных вагонах, кварцевые пески загрязняются остатками предыдущих перевозимых грузов и материалов, что ухудшает их качество. Таким образом, использование местных кварцевых и кварц-полевошпатовых песков актуально.

На технологические свойства газобетона оказывает влияние гранулометрический состав песков и количество глинистой составляющей. Для производства газобетона находят применение пески Новинского и Струго-Красненского карьеров, расположенных на северо-западе России.

В настоящей работе изучали зерновой, химический и минеральный составы привозимых кварцевых песков и песков с территории Республики Карелия для выяснения зависимости технологических свойств газобетона от формы, величины зерен, а также от химического и минерального составов песков.

Количество глинистой составляющей в песках определяли на приборе модели 021, ситовой анализ выполняли на приборе модели 028 м. При изготовлении образцов в качестве связующего применяли портландцемент марки 400-500 с периодом схватывания не менее 120 мин Пикалевского глиноземного комбината. Помимо карельских песков нами были исследованы струго-красненский и финский пески. Карельский и финский пески рассевали на фракции, после чего определяли химический состав каждой из них. В финском песке минимальное количество кремнезема (70.24 мас. %) содержит фракция на сетке с ячейками 1x1 мм, максимальное (79.86 мас. %) – фракция на сетке 0.2x0.2 мм. Фракция на сетке от 0.1 до 1.0 мм характеризуется повышенным содержанием оксидов алюминия, натрия и калия. Во фракции

песка мельче 0.1 мм большее содержание оксидов железа и магния и более высокие потери при прокаливании. Количество глинистой составляющей в финском песке, по нашим данным, не превышает 0.4 мас. %, зернистость песка от 0.4 до 1.0 мм, содержание кремнезема от 70 до 80%. Финский песок более крупный по сравнению с карельским и струго-красненским (табл.1).

**Таблица 1.** Зерновой состав исследованных песков, остаток на ситах, мас. %

Показатель	Карельский песок, пробы			Финский песок	Струго-красненский песок
	27	30	32		
Фракция песка, мм					
2.5	–	0.2	0.2	–	–
1.6	0.4	1.0	1.8	3.35	0.42
1.0	3.6	3.8	10.6	16.0	1.78
0.63	18.7	11.0	31.4	41.15	7.28
0.4	16.3	9.0	20.6	28.9	20.9
0.315	37.9	32.0	22.0	5.8	21.78
0.2	12.1	19.6	5.2	2.0	33.38
0.16	6.7	14.4	4.6	0.9	8.4
0.1	1.8	4.6	1.4	0.15	4.38
0.063+0.05	1.8	4.2	1.7	0.4	0.3
<0.05	0.08	0.2	0.5	0.3	0.2
Глинистая составляющая					
%	0.38	0.4	0.56	0.47	0.35
сумма	99.76	99.4	99.96	99.8	99.17

При практическом использовании карельского песка были получены результаты физико-механических свойств газобетона, не уступающие при использовании струго-красненского песка. Для качественной оценки импортного и карельского песков были отобраны пробы этих материалов, проведены лабораторные и промышленные испытания. Наиболее подробно нами были изучены пробы карельских песков № 27, 30 и 32. Проба № 27 отобрана в районе пос. Пряжа Республики Карелия из флювиогляциальной дельты, которая находится вблизи АЗС по дороге на Крошнозеро. Месторождение площадью 2х0.5 км простирается от южного края пос. Пряжа в юго-западном направлении и имеет прогнозные запасы около 1 млн м<sup>3</sup>. Проба № 30 была отобрана из действующего песчаного карьера, расположенного в 5 км на запад от пос. Эссойла по дороге на Вешкелицы. Карьер расположен вблизи автомобильной дороги и связан отдельной веткой с железной дорогой. Ориентировочные прогнозные запасы Р<sub>3</sub> песка составляют 2.25 млн м<sup>3</sup>. Проба № 32 отобрана из озерно-ледниковых песков в районе пос. Инжунаволок, расположенного на западном берегу оз.Сямозеро, вблизи дороги Эссойла – Курмойла – Сяргилахта. Предварительные запасы песка – 0.5-1 млн м<sup>3</sup>. В пробах карельских песков более 70% зерен сосредоточено во фракциях крупнее 0.2 мм.

Химический и минеральный составы исследованных песков приведены в табл.2 и 3. Отличие импортного песка от карельского заключается в незначительном отклонении в зерновом составе в сторону увеличения крупных фракций. Анализ химического и минерального составов (табл.2 и 3 соответственно) показал, что финский песок содержит большее количество гидроксидов железа. Кварцевый струго-красненский песок отличается от кварц-полевошпатовых карельского и финского песков по содержанию кремнезема и примесей. Наиболее близкими по химическому составу к импортному песку следует считать сямозерский песок (проба № 32). Содержание кремнезема в карельских исследованных песках находилось в пределах от 73 до 85 мас. %.

**Таблица 2.** Химический состав исследованных песков, мас. %

Оксид	Карельский песок пробы			Финский песок	Струго-красненский песок
	27	30	32		
SiO <sub>2</sub>	80.90	79.26	77.22	76.18	91.26
TiO <sub>2</sub>	0.20	0.14	0.12	0.12	Сл.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.21	10.9	11.97	12.52	1.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	1.12	0.97	0.76	0.80
FeO	0.36	0.43	0.57	0.72	0.19
MnO	0.014	0.015	0.014	0.029	–
MgO	0.40	0.51	0.60	0.60	0.97
CaO	1.31	1.68	1.54	1.96	2.45
Na <sub>2</sub> O	3.20	3.28	3.80	3.10	1.75
K <sub>2</sub> O	2.45	2.10	2.30	3.35	–
H <sub>2</sub> O	0.20	0.03	0.08	0.20	–
П.п.п.	0.14	0.52	0.68	0.35	0.94

Минералогические исследования (табл.3) показали, что основная масса импортного и карельского песков представлена зернами кварца. В песках в одинаковом количестве содержатся плагиоклаз, микроклин, моноклинный амфибол и биотит. Форма зерен песка угловато-окатанная. Различие состоит в том, что в финском песке содержится до 0.45 мас. % гидроксидов железа. По содержанию кремнезема и вредных примесей эти пески относятся к классу кварц-полевошпатовых с содержанием кремнезема менее 90 мас. %. Карельский песок в естественном виде содержит от 0.5 до 4.5 мас. % глинистой составляющей.

Результаты изучения зернового, химического и минерального состава кварцевого струго-красненского песка показали, что он отличается от карельских кварц-полевошпатовых песков по содержанию как кремнезема, так и других компонентов, а также по зерновому и минеральному составам.

**Таблица 3.** Минеральный состав исследованных песков

Песок	Пробы	Минеральный состав, мас. %				
		кварц	плагиоклаз	микроклин	зерна глинистого состава	остальные минералы
Пряжинский	№27	78	10.2	6.4	Сл.	Амфибол 2.5, Группа эпидота 0.5, слюды 2.0
Финский	Валовая	72.87	16.4	6.55	0.17	Гидроксиды железа 0.45, Моноклинный амфибол 2.05, Биотит 0.62, Группа эпидота 0.13
Струго-красненский	С прирельсового склада	84.42	1.39	3.0	Ед.	Карбонат 0.65, Ильменит 0.1, Гидроксиды железа 0.1

При проведении промышленных испытаний предел прочности газобетона при сжатии был ниже на 0.01-0.02 МПа по сравнению с традиционными материалами.

Для повышения прочностных свойств газобетона необходима отмывка глинистой составляющей, хотя бы частичная. Повышение свойств газобетона может быть достигнуто улучшением качества связующего или введением добавок, которые следует подбирать в процессе дополнительных исследований.

Таким образом, результаты исследований показали возможность применения карельского кварц-полевошпатового песка в качестве заполнителя газобетона при его производстве.

### Литература

1. Щипцов В.В. Систематизация индустриальных минералов Карелии по конечному продукту / Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». Апатиты: КНЦ РАН, 2008. Ч. 2. С. 239-242.

### Сведения об авторах

#### **Завёрткин Александр Сергеевич,**

к.т.н., Институт геологии КарНЦ РАН, г.Петрозаводск, Россия, zavr@mail.ru

#### **Пак Аврелий Александрович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, pak@chemy.kolasc.net.ru

#### **Zavertkin Aleksandr Sergeevich,**

PhD (Engineering), Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk, Russia, zavr@mail.ru

#### **Pak Avreli Aleksandrovich,**

PhD, (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, pak@chemy.kolasc.net.ru

## ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО НЕФЕЛИНА И НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

*А.М. Калинин, Б.И. Гуревич, Е.В. Калинин, В.В. Тюкавкина*

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

### Аннотация

Получено геополимерное вяжущее на основе механоактивированного нефелинового концентрата в сочетании с низко модульным жидким стеклом. Показано, что хвосты обогащения апатитнефелиновых руд, механоактивированные с магнезиально-железистым шлаком в атмосфере CO<sub>2</sub>, могут быть использованы для проведения закладочных работ на рудниках при затворении жидким стеклом и твердении в нормальных условиях.

### Ключевые слова:

*нефелин, хвосты обогащения, магнезиально-железистый шлак, механоактивация, геополимеры.*

## GEOPOLYMER MATERIALS USING MECHANICALLY ACTIVATED NEPHELINE AND NEPHELINE-CONTAINING WASTES

*A.M. Kalinkin, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tukavkina*

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

### Abstract

Geopolymer based on mechanically activated nepheline concentrate and low-modulus liquid glass have been developed. It has been shown that apatite-nepheline ore dressing tailing jointly mechanically activated with magnesia-ferriferous slag in CO<sub>2</sub> atmosphere and mixed with liquid glass can be used for mine stowing under the normal conditions of hardening.

### Keywords:

*nepheline, ore dressing tailing, magnesia-ferriferous slag, mechanical activation, geopolymer.*

### Введение

Основным общестроительным вяжущим веществом в настоящее время является портландцемент, производство которого весьма энергоемко и приводит к значительным выбросам углекислого газа в атмосферу – 0.9 т CO<sub>2</sub> / т клинкера. Это составляет около 5% общего объема выбросов CO<sub>2</sub> (2.1 гигатонн в год), и с учетом непрерывного увеличения объемов производства цемента этот фактор все более негативно влияет на окружающую среду [1]. Вяжущие щелочной активации (геополимеры) – активно развивающееся в последние годы направление создания ресурсо- и энергосберегающих технологий строительных материалов, которые могут рассматриваться как альтернатива традиционному портландцементу.

В широком смысле слова геополимеры представляют собой вяжущие системы на основе тонкодисперсных аморфных или кристаллических силикатных и алюмосиликатных материалов, затворяемых щелочными агентами [2-6]. В качестве щелочных агентов, как правило, используют растворы гидроксидов или силикатов натрия и калия. В более узком смысле геополимеры являются подгруппой вяжущих щелочной активации, в которой цементная фаза имеет низкокальциевый алюмосиликатный состав с высокой степенью координации, характерной для псевдоцеолитовой структуры [6].

Геополимеры могут применяться как строительные и композиционные материалы, а также как матрицы для иммобилизации токсичных отходов. Исходным сырьем для получения геополимеров обычно служат метакаолин, получаемый термической активацией каолина, зола-унос (отход сжигания угля) и доменные шлаки. Гранулированные шлаки цветной металлургии, большими запасами которых располагают районы Крайнего Севера, существенно отличаются от доменных шлаков по химическому и минералогическому составу. Работами, выполненными в ИХТРЭМС КНЦ РАН, показано, что они также могут быть использованы для получения шлакощелочных вяжущих [7].

Нефелин, каркасный алюмосиликат Na и K, составляющий основу хвостов флотации апатитнефелиновых руд Хибинского массива, содержит все компоненты, необходимые для геополимерного синтеза – щелочи, кремний и алюминий. Ранее нами изучена возможность использования нефелина в качестве компонента механоактивированной вяжущей композиции (совместно с гранулированным магнезиально-железистым шлаком) при затворении водой [8]. В развитие этих исследований в данной работе изучены вяжущие свойства геополимерных композиций на основе нефелинового концентрата (НК) и хвостов флотации апатитнефелиновых руд с добавками магнезиально-железистого шлака с применением в качестве затворителя жидкого стекла (ЖС).

## Экспериментальная часть

Исходными компонентами цементов щелочной активации использовали НК производства ОАО «Апатит», хвосты обогащения АНОФ-2 ОАО «Апатит», гранулированный шлак комбината «Печенганикель». Химический состав НК (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 43.37,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 29.48,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2.90,  $\text{CaO}$  – 0.84,  $\text{MgO}$  – 0.27,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  – 21.8,  $\text{TiO}_2$  – 0.27,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.03. Химический состав хвостов обогащения АНОФ-2 (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 37.90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19.19,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8.82,  $\text{CaO}$  – 5.52,  $\text{MgO}$  – 1.29,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  – 16.2,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1.48. Химический состав шлака (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 40.88,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6.90,  $\text{FeO}$  – 35.40,  $\text{CaO}$  – 2.65,  $\text{MgO}$  – 10.71,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  – 2.1,  $\text{S}$  – 0.71,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – следы.

Минеральный состав компонентов, мас. %: НК – нефелин 75-80, полевые шпаты 8-16, вторичные минералы по нефелину 1.5-10, эгириин 1.5-5, титаномагнетит 0.4-0.6, апатит 0.2-0.8, сфен 0.5-1.0; хвосты АНОФ-2: нефелин 50-55, полевые шпаты 2.5-4, вторичные минералы по нефелину 0.5-2, эгириин 23-27, титаномагнетит 4-5, апатит 2-3.5, сфен 4-5; шлак комбината «Печенганикель» – магнезиально-железистое стекло – 95-98, кристаллическая фаза (скелетные кристаллы оливина) – 2-5, рудные минералы – 1-3.

Механоактивацию (МА) исходного сырья проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 продолжительностью до 270 с в воздушной среде и в атмосфере углекислого газа по методике, описанной в [8]. МА в среде  $\text{CO}_2$  связана с тем, что в этом случае обнаружено повышение реакционной способности магнезиально-железистого шлака в реакциях гидратационного твердения [9]. Измерение удельной поверхности производили методом воздухопроницаемости.

Для определения вяжущих свойств механоактивированных смесей изготавливались кубики размером  $1.41 \times 1.41 \times 1.41$  см, которые твердели во влажных условиях при температуре 20-22°C. При получении цементов щелочной активации основные параметры – количество и модуль ЖС, водотвердое отношение (В/Т) и др. – задавали с учетом проведенных ранее исследований. ЖС применяли с модулем 1.50 и 1.59. Содержание ЖС в композиции рассчитывали в процентах  $\text{Na}_2\text{O}$  от массы сухих компонентов. Водотвердое отношение (В/Т) рассчитывали с учетом воды, находящейся в ЖС.

## Результаты и их обсуждение

Первоначально были изучены вяжущие свойства геополимеров на основе НК, механоактивированного в воздушной среде и в  $\text{CO}_2$ , при нормальном твердении во влажных условиях. Согласно полученным данным (табл.1), атмосфера МА не оказывает существенного влияния на прочность образцов при сжатии ( $R_{сж}$ ), что связано, по-видимому, с относительно невысокой способностью нефелина, как и других алюмосиликатов щелочных металлов [10], поглощать  $\text{CO}_2$  при МА. Расхождение по величине прочности в разные сроки твердения от 7 до 180 сут находятся в большинстве случаев в пределах ошибки определения.

**Таблица 1.** Прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров на основе НК, механоактивированного на воздухе или в  $\text{CO}_2$

Атмосфера МА	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$\text{Na}_2\text{O}$ , мас. %	$R_{сж}$ , МПа, через...сут		
				7	28	180
Воздух	1063	0.33	5.0	1.1	1.3	1.0
$\text{CO}_2$	1011	0.26	3.5	2.2	2.6	1.7
Воздух	985	0.22	3.0	2.3	2.5	4.9
$\text{CO}_2$	1011	0.22	1.0	0.9	1.1	1.3
Воздух	1070	0.28	2.68	2.0	2.2	3.1
$\text{CO}_2$	1027	0.28	2.68	1.9	2.2	2.9

**Примечание.** ЖС: модуль 1.5. Время МА – 270 с.

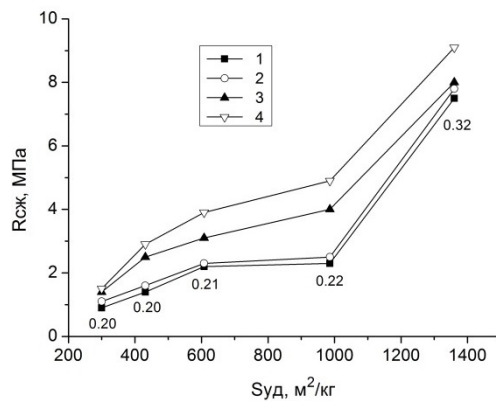
Как и следовало ожидать, увеличение В/Т приводит к падению прочности к 360 сут твердения, при этом прочность при В/Т= 0.21 в 2.4 раза выше, чем при В/Т=0.25 (табл.2).

**Таблица 2.** Влияние отношения В/Т на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров на основе НК

В/Т	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	$R_{сж}$ через...сут, МПа			
		7	28	180	360
0.21	608	1.7	2.3	3.1	3.85
0.23	600	1.5	1.1	2.3	2.5
0.24	600	1.3	1.03	1.6	1.6
0.25	600	1.2	0.9	1.6	1.6

**Примечание.** ЖС: модуль 1.5, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3.5%. Атмосфера МА – воздух, время МА – 60 с.

При росте величины удельной поверхности НК от 300 до 1360 м<sup>2</sup>/кг (время МА от 30 до 270 с) при одинаковой консистенции массы отношение В/Т изменяется в пределах 0.20-0.32. Вместе с тем это не мешает выявить характер изменения прочности в зависимости от удельной поверхности НК (рис.).



Зависимость прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров на основе НК от удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) НК. ЖС: модуль 1.5, содержание  $Na_2O$  – 3.0%. Атмосфера МА – воздух. Сроки твердения, сут: 1 – 7; 2 – 28; 3 – 180; 4 – 360. Под экспериментальными точками приведены значения В/Т соответствующих образцов

Как следует из данных, приведенных на рисунке, механоактивация НК дает возможность получать порошки с удельной поверхностью 1000-1300 м<sup>2</sup>/кг, что приводит к синтезу геополимеров с прочностями к 360 сут, равными 5-9 МПа, в то время как при  $S_{уд} = 300$  м<sup>2</sup>/кг эта величина составляет не более 1.5 МПа.

Учитывая, что геополимеры на ЖС не являются гидравлическими вяжущими, необходимо было выяснить их поведение в различных условиях твердения. С этой целью образцы после 7-суточного твердения во влажных условиях были помещены в воду и на воздух с относительной влажностью 65%. В этих условиях они хранились 21 сут (со дня изготовления их возраст – 28 сут). Оценку водостойкости и воздухостойкости определяли по отношению прочности при сжатии образцов водного твердения ( $K_p^{28}$ ) и на воздухе ( $K_b^{28}$ ) к прочности образцов 28 сут твердения во влажных условиях.

Установлено, что с увеличением тонкости помола воздухостойкость падает (табл.3). При водном и влажном твердении намечается рост прочности при увеличении удельной поверхности. Вместе с тем коэффициент  $K_p^{28}$  – низкий и составляет 0.48-0.60, что указывает на необходимость придания материалу водостойкости.

**Таблица 3.** Влияние удельной поверхности НК на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров в зависимости от условий твердения

$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{сж}$ , МПа, через ... сут					$K_p^{28}$	$K_b^{28}$
		7		28				
		влага	вода	влага	вода	воздух		
296	0.205	0.8	0.7	1.1	0.6	23.7	0.55	21.55
429	0.205	1.2	1.2	1.6	0.8	26.3	0.50	16.44
610	0.21	2.2	1.7	2.3	1.1	25.4	0.48	11.04
975	0.22	1.9	1.7	2.5	1.5	18.9	0.60	7.56

**Примечание.** ЖС: модуль 1.5, содержание  $Na_2O$  – 3.0%. Атмосфера МА – воздух.

С учетом того, что водостойкость геополимеров на основе НК и ЖС недостаточна, далее нами были исследованы вяжущие свойства композиции на основе НК с добавлением шлака. Установлено, что при близких удельных поверхностях НК, значениях В/Т и количествах  $Na_2O$  в образцах композиции НК-ЖС на ранних стадиях твердения (до 28 сут) атмосфера МА (воздух или  $CO_2$ ) незначительно влияет на  $R_{сж}$  (табл.4). Однако в возрасте образцов 180 и 360 сут для композиции с 10% шлака отчетливо проявляется преимущество углекислого газа как среды МА. Добавка шлака к НК приводит к увеличению прочности. Если для образца № 1 она к 360 сут составляет 4.9 МПа, то для № 7 она равна 21.9 МПа, т.е. в 4.7 раза больше.

При МА композиции в атмосфере  $CO_2$  в сроки до 28 сут отмечается замедленный рост прочности по сравнению со смесью, механоактивированной в воздушной среде, а к 180 сут прочности сравниваются. Эта тенденция, по-видимому, объясняется тем, что в первые сроки карбонизированная поверхность частиц композиции реагирует с ЖС с образованием  $Na_2CO_3$ , в результате скорость синтеза геополимера падает. С увеличением количества шлака в композиции более 5 мас. % получено водостойкое вяжущее с прочностью при сжатии в 28-суточном возрасте до 22 МПа с коэффициентом водостойкости  $K_p^{28}=0.85-91$ , при высокой воздухостойкости ( $K_b^{28}=1.4-2.2$ ).

Несомненный интерес представляет замена в изученной композиции НК на нефелинсодержащие хвосты обогащения ОАО «Апатит». Содержание  $Al_2O_3$  в хвостах примерно на 10 мас. % меньше, чем в НК. Хвосты и НК различаются между собой также по содержанию апатита (и, соответственно, по содержанию  $P_2O_5$ ). В НК

содержание  $P_2O_5$  на уровне сотых долей процента, в хвостах АНОФ-2 – 1.48 мас. %. С учетом полученных результатов (табл.4) композицию хвосты – шлак предварительно совместно механоактивировали в  $CO_2$ .

Содержание хвостов в композиции варьировали от 20 до 100 мас. %. С увеличением количества хвостов в композиции  $R_{сж}$  падает, однако остается достаточно высокой (табл.5). Так, например, при «разбавлении» шлака хвостами наполовину прочность при сжатии в возрасте 360 сут составляет 57 МПа, а для композиции состава (20% шлак + 80% хвосты) – 39 МПа. Эти прочности позволяют использовать данные композиции при постройке рудников и в гражданском строительстве.

**Таблица 4.** Влияние количества шлака в композиции шлак – НК – ЖС на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров, твердеющих во влажной среде

№ образца	Состав, мас. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{сж}$ через ... сут, МПа			
	НК	шлак			7	28	180	360
Среда МА – $CO_2$								
1	100	–	986	0.22	2.3	2.5	4.9	4.9
2	99	1	983	0.30	2.4	2.7	5.8	6.5
3	97	3	975	0.28	3.3	3.5	7.2	7.0
4	95	5	858	0.28	4.2	5.3	9.7	11.6
5	90	10	959	0.27	5.7	9.2	14.0	17.2
6	80	20	Н.опр.	0.25	9.2	15.5	16.0	18.6
7	70	30	Н.опр.	0.24	13.2	18.5	21.1	21.9
Среда МА – воздух								
8	99	1	1016	0.30	2.7	3.7	5.7	6.7
9	97	3	1007	0.28	3.2	4.2	7.1	7.7
10	95	5	1022	0.28	3.9	5.6	7.6	9.8
11	90	10	996	0.27	5.7	7.4	9.4	11.5

**Примечание.** ЖС: модуль 1.59, содержание  $Na_2O$  – 2.68%.

**Таблица 5.** Влияние состава композиции нефелинсодержащие хвосты обогащения АНОФ-2 – шлак на прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) образцов геополимеров

№ образца	Состав, мас. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{сж}$ , МПа, через ... сут			
	хвосты АНОФ-2	шлак			7	28	180	360
12	20	80	801	0.23	68.5	71.1	72.1	74.9
13	30	70	714	0.23	58.4	68.2	68.9	71.4
14	50	50	660	0.23	50.4	52.4	53.4	56.9
15	80	20	1086	0.23	30.2	26.8	33.4	38.8
16	100	–	1470	0.23	10.7	15.9	16.6	–

**Примечание.** ЖС: модуль 1.59, содержание  $Na_2O$  – 3.5 мас. %.

### Заключение

Таким образом, с целью разработки бесклинкерных геополимерных вяжущих изучены вяжущие свойства композиций на основе механоактивированного НК без добавок и с добавками магнезиально-железистого шлака при использовании в качестве активизатора ЖС. Установлено, что при содержании шлака в данной композиции 5-30 мас. % может быть получено водостойкое вяжущее с прочностью при сжатии в 28-суточном возрасте до 22 МПа и коэффициентом водостойкости  $K_p^{28}=0.85-0.91$  при достаточной воздухостойкости. Исследована возможность замены НК в композиции шлак – НК – жидкое стекло на хвосты АНОФ-2. Показано, что хвосты АНОФ-2 при совместной механоактивации композиции шлак – хвосты в атмосфере  $CO_2$  могут быть использованы для проведения кладочных работ на рудниках при твердении в нормальных условиях.

Авторы благодарят Е.С. Серову за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант p\_север\_a № 14-03-98801.

### Литература

- Гусев Б.В., Фаликман В.Р. Бетон и железобетон в эпоху устойчивого развития // Бетон и железобетон в эпоху устойчивого развития. Евразийский союз ученых. 2015. № 2(11). Ч. 2. С. 15-18.
- Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях / В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, В.Н. Старчук, И.А. Пашков, В.В. Чиркова; под ред. В.Д. Глуховского. Киев: Вища Школа, 1981. 224 с.
- Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials // J. Therm. Anal., 1991. Vol. 37. P. 1633-1656.
- Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications / ed. by J.L. Provis, J.S.J. van Deventer. Abingdon: Woodhead Publishing, 2009. 464 p.
- Корнеев В.И., Брыков А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности // Цемент. 2010. № 2.С. 51-55.
- Alkali activated materials: State-of-the-Art Report / ed. by J.L. Provis, J.S.J. van Deventer // RILEM TC 224-AAM. Vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. 388 p.
- Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 179 с.

8. Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина / Б.И. Гуревич, А.М. Калинин, Е.В. Калининна, С.И. Мазухина, В.В. Тюкавкина // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 63-71.
9. Механохимическая активация магнезиально-железистых шлаков в среде углекислого газа и их свойства / А.М. Калинин, Б.И. Гуревич, Я.А. Пахомовский, Е.В. Калининна, В.В. Тюкавкина // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82., № 8. С. 1251-1255.
10. Калинин А.М., Калининна Е.В., Залкинд О.А Механосорбция углекислого газа Са- и Mg-содержащими силикатами и алюмосиликатами. Поглощение CO<sub>2</sub> и структурно-химические изменения // Коллоид. журнал. 2009. Т. 71, № 2. С. 194-201.

#### **Сведения об авторах**

##### **Калинкин Александр Михайлович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Гуревич Бася Израилевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Калинкина Елена Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Тюкавкина Вера Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, tukav\_vv@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kalinkin Alexander Mikhailovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Gurevich Basia Izrailievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kalinkina Elena Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Tukavkina Vera Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, tukav\_vv@chemy.kolasc.net.ru

УДК 666.9+53.091

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТОГО ШЛАКА С ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕОПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**Е.В. Калининна<sup>1</sup>, Б.И. Гуревич<sup>1</sup>, А.М. Калинин<sup>1</sup>, С.И. Мазухина<sup>2</sup>, Е.С. Серова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

#### **Аннотация**

Изучено взаимодействие магнезиально-железистого шлака, измельченного на воздухе и в атмосфере углекислого газа, с щелочными растворами. Получены экспериментальные данные по степени извлечения в раствор кремния и алюминия при обработке шлака раствором гидроксида натрия в зависимости от продолжительности измельчения в шаровой мельнице, атмосферы измельчения и концентрации NaOH. Установлено, что поверхность шлаковых частиц, механохимически карбонизированных в результате измельчения в атмосфере углекислого газа, обладает повышенной реакционной способностью, что согласуется с увеличением прочности при сжатии образцов геополимеров, приготовленных на основе такого шлака. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными термодинамического моделирования взаимодействия шлака со щелочью, полученными с использованием программного комплекса «Селектор».

#### **Ключевые слова:**

магнезиально-железистый шлак, NaOH, измельчение, углекислый газ, геополимеры.



# EXPERIMENTAL AND PHYSICAL-CHEMICAL MODELLING OF MAGNESIA-FERRIFEROUS SLAG INTERACTION WITH ALKALINE SOLUTIONS AND STUDY OF GEOPOLYMER PROPERTIES ON ITS BASE

*E.V. Kalinkina<sup>1</sup>, B.I. Gurevich<sup>1</sup>, A.M. Kalinkin<sup>1</sup>, S.I. Mazukhina<sup>2</sup>, E.S. Serova<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

*<sup>2</sup>Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

## Abstract

Interaction of magnesia-ferriferous slag ground in air and carbon dioxide atmosphere with alkaline solutions, has been studied. Experimental data on Si and Al dissolution extent from the slag treated by NaOH solution have been obtained, the dependence of this dissolution extent on the ball mill grinding time, grinding atmosphere and NaOH concentration has been investigated. It has been concluded that the surface of the slag particles mechanochemically carbonized by grinding in CO<sub>2</sub> atmosphere exhibits enhanced reactivity and this fact is correlated with the rise of the compressive strength of geopolymers prepared from this slag. Experimental results are in a good agreement with the data of the thermodynamic modelling of the interaction between the slag and NaOH carried out using the "Selector" software.

## Keywords:

*magnesia-ferriferous slag, NaOH, grinding, carbon dioxide, geopolymers.*

Исследование и разработка бесклинкерных гидравлических вяжущих, альтернативных портландцементу, в настоящее время является актуальной задачей. Увеличивается интерес строительной индустрии к группе материалов, обозначенных следующими терминами – вяжущие щелочной активации, щелочеактивируемые материалы, шлакосиликатные вяжущие, геополимеры [1-5]. Эти материалы обладают специальными технико-эксплуатационными свойствами и рассматриваются как эффективный способ утилизации минеральных отходов и побочных продуктов промышленности.

Установлено, что многие алюмосиликатные минералы при взаимодействии со щелочным раствором могут вступать в реакции геополимеризации, образуя в конечном итоге цеолитоподобную матрицу с аморфной или полукристаллической структурой [1, 2, 4]. Ключевым моментом является способность минерала растворяться в щелочи, создавая в растворе достаточно высокую концентрацию кремния и алюминия, что служит предпосылкой для образования высоко реакционноспособной алюмосиликатной гелевой фазы. Образование, превращения и твердение гелевой фазы приводят к формированию геополимерной матрицы.

Наряду с природными алюмосиликатными минералами в качестве твердого компонента при геополимеризации используют техногенные отходы подходящего состава. Ввиду чрезвычайной сложности процессов, протекающих в указанных системах, недостаточности знаний о связи природы исходного сырья с его склонностью к геополимеризации большинство исследований касается только хорошо изученного сырья – строительных отходов, зол, доменных шлаков, пуццолановых пород, некоторых чистых алюмосиликатных пород и глин.

Объект исследования в данной работе – магнезиально-железистый шлак, являющийся отходом медно-никелевого производства. По составу и свойствам он существенно отличается от доменных шлаков. На территории Мурманской области накоплены десятки миллионов тонн этого вида техногенного сырья. Исследования по использованию магнезиально-железистых шлаков для нужд строительной индустрии ведутся с 1960-х годов [6]. В работах последнего периода это направление развивается с использованием механохимических подходов [7-10].

Ранее нами установлено, что механическая активация в воздушной среде и особенно в углекислом газе способствует существенному повышению реакционной способности шлака в отношении водорастворимых силикатов натрия (жидкого стекла) [10]. Эффект повышения активности шлака в реакциях геополимеризации был обнаружен и изучен с использованием лабораторной центробежно-планетарной мельницы АГО-2, в которой, благодаря высокой энергонапряженности, механохимические эффекты, в частности механосорбция CO<sub>2</sub> силикатами, проявляются в наибольшей степени. Представляло интерес проследить влияние углекислого газа как среды измельчения на свойства шлакощелочного вяжущего при использовании лабораторной шаровой мельницы. Шаровые мельницы по сравнению с планетарными характеризуются значительно меньшей энергонапряженностью, но с точки зрения масштабирования результатов экспериментов имеют неоспоримые преимущества.

В составе геополимера шлак может быть использован в композиции с другими твердыми алюмосиликатными компонентами (нефелин, зола и др.), которые сами по себе не являются достаточно активными в реакциях геополимерного синтеза. В таких случаях повышение прочности синтезированного композиционного геополимера, объясняется синергетическим эффектом [4, 9].

Синтез геополимера начинается с растворения алюмосиликатного компонента в щелочной среде, протекающего одновременно с реакциями гелеобразования и поликонденсации [1, 2]. При этом степень перехода в раствор кремния и алюминия является одним из наиболее важных факторов, влияющих на образование алюмосиликатного геля и в конечном счете на прочность синтезируемого геополимера. В работе

[11] исследовано взаимодействие магнезиально-железистого шлака с растворами гидроксида натрия в условиях кипячения при высоком отношении твердое – жидкое, равном 1:2, с целью определения состава новообразований. Растворение компонентов магнезиально-железистого шлака в щелочной среде без нагревания ранее не изучалось.

Для прогнозирования возможности получения приемлемой геополимерной матрицы из того или иного алюмосиликатного сырья, а также из их композиций целесообразно применять термодинамическое моделирование, позволяющее оценить степень перехода в раствор компонентов в зависимости от состава исходного сырья, концентрации и вида щелочи, продолжительности взаимодействия и других факторов.

Целью данной работы является экспериментальное и физико-химическое моделирование взаимодействия магнезиально-железистого шлака, измельченного в воздушной среде и CO<sub>2</sub> в лабораторной шаровой мельнице, с растворами едкого натра при температуре 20-22°C.

В экспериментах использовали гранулированный шлак комбината «Печенганикель». По минеральному составу шлаки представляют собой магнезиально-железистое стекло (95-98 мас. %) с включениями кристаллической фазы в виде скелетных кристаллов оливина (2-5 мас. %) и рудных минералов (1-3 мас. %).

Химический состав шлаков (мас. %): SiO<sub>2</sub> – 40.88, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6.90, FeO – 35.40, CaO – 2.65, MgO – 10.71, (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) – 2.1, S – 0.71, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – следы.

Механическую обработку (МО) шлака проводили в лабораторной стальной шаровой мельнице объемом 3 л. В барабан загружали 3600 г шаров диаметром 12 мм и 600 г гранулированного шлака. При измельчении образцов в атмосфере CO<sub>2</sub> барабан мельницы с загрузкой перед экспериментом заполняли углекислым газом из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1.5 раза меньше плотности CO<sub>2</sub>. Заполнение барабана углекислым газом повторяли через каждые 6-8 ч измельчения. Измерение удельной поверхности производили методами воздухопроницаемости и тепловой десорбции азота. Были приготовлены три образца: «Ш\_14\_возд» – шлак, измельченный в атмосфере воздуха 14 ч до S<sub>уд</sub>=330 м<sup>2</sup>/кг (по воздухопроницаемости); «Ш\_43\_возд» и «Ш\_52\_CO<sub>2</sub>» – шлак, измельченный в атмосфере воздуха и CO<sub>2</sub> до примерно одинаковой удельной поверхности (436 и 426 м<sup>2</sup>/кг соответственно) в течение 43 и 52 ч. Удельная поверхность этих образцов, измеренная методом тепловой десорбции азота, приведена в табл.1.

**Таблица 1.** Результаты экспериментального и термодинамического моделирования взаимодействия магнезиально-железистого шлака с растворами NaOH

Образец	S <sub>уд</sub> (тепл. дес. N <sub>2</sub> ), м <sup>2</sup> /г	Степень растворения Si, %	Si, мг/л		C <sub>Si</sub> /S <sub>уд</sub>	Степень растворения Al, %	Al, мг/л		C <sub>Al</sub> /S <sub>уд</sub>
			эксперимент	расчет			эксперимент	расчет	
2 М NaOH									
Ш 14 возд	0.88	1.59	76	80-160	86	2.52	23.0	20-30	26
Ш 43 возд	1.69	2.97	142	160-280	84	4.82	44	45-60	26
Ш 52 CO <sub>2</sub>	1.45	4	191	160-280	132	5.59	51	45-60	35
5 М NaOH									
Ш 14 возд	0.88	4.14	198	–	225	5.04	46.0	–	52
Ш 43 возд	1.69	5.84	279	–	165	7.56	69	–	48
Ш 52 CO <sub>2</sub>	1.45	8.79	420	–	290	10.85	99	–	59
10 М NaOH									
Ш 14 возд	0.88	5.36	256	260-440	291	6.68	61.0	60-100	69
Ш 43 возд	1.69	10.98	525	450-700	311	12.16	111	100-120	77
Ш 52 CO <sub>2</sub>	1.45	14.31	684	600-900	472	15.67	143	85-150	85
H <sub>2</sub> O									
Ш 43 возд	1.69	0.971	4.64	3-4	–	0.0811	0.37	0.003-0.03	–
Ш 52 CO <sub>2</sub>	1.45	0.896	4.28	3-4	–	0.0657	0.3	0.003-0.03	–

Для растворения шлака выбрали условия, близкие к использованным в работе [4], где изучали особенности растворения природных минералов в щелочных растворах. Тонкоизмельченный порошок шлака помещали во фторопластовые стаканы, приливали раствор NaOH (2, 5 или 10 М), приготовленный с использованием гидроксида натрия марки «хч» и дистиллированной воды, и перемешивали при комнатной температуре (20-22°C) на магнитной мешалке в течение 5 ч. Соотношение масса шлака (г) : объем раствора NaOH (мл) составляло 1:40. После проведения взаимодействия твердую фазу отделяли фильтрованием, фильтрат анализировали на содержание Si, Al, Ca, Fe, K и Mg методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе OPTIMA 8300.

Термодинамическое моделирование взаимодействия шлака с водой, 2 М и 10 М растворами NaOH при 25°C проводили с использованием программного комплекса (ПК) «Селектор» методом минимизации потенциала Гиббса [12]. Алгоритм расчета связан с необратимой эволюцией геохимических систем, где в качестве независимой координаты взята величина  $\xi = -\lg v$  ( $v$  – доля прореагировавшего (растворившегося) минерала или минералов, т.е. степень протекания реакции в системе). В первом приближении принято, что магнезиально-железистый шлак

представлен оливином, хотя реакционная способность гранулированного шлака несколько выше реакционной способности кристаллического оливина вследствие присутствия большого количества стеклофазы в первом. При проведении расчетов соотношение шлак – раствор соответствовало данным эксперимента.

Содержание  $\text{CO}_2$  в исходном шлаке составляет  $0.31 \pm 0.05$  мас. %, а после измельчения в углекислом газе –  $0.51 \pm 0.05$  мас. %, что свидетельствует о поверхностной сорбции углекислого газа под влиянием механической обработки.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) при скорости съемки  $2^\circ(2\theta)/\text{мин}$ . Удельную поверхность методом низкотемпературной десорбции азота определяли с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics). Микронзондовый анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 с микроанализатором INCA ENERGY-400.

Для определения вязущих свойств механоактивированных смесей изготавливались кубики размером  $2 \times 2 \times 2$  см, которые твердели во влажных условиях при температуре  $20-22^\circ\text{C}$ . Основные параметры синтеза образцов – количество и модуль ( $m$ ) жидкого стекла (ЖС), водотвердое отношение (В/Т) – задавали, учитывая проведенные ранее исследования [6]: 3% по  $\text{Na}_2\text{O}$  в составе ЖС по отношению к массе молотого шлака,  $m=2.34$ , В/Т = 0.23-0.25.

## Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментальные результаты по растворению трех образцов шлака в щелочной среде и в воде, а также расчетные данные, полученные с помощью ПК «Селектор». Экспериментальные степени растворения кремния и алюминия определяли в процентах от их содержания в исходном шлаке.

Анализ экспериментальных данных выявил следующие тенденции. Концентрации перешедших в раствор кремния и алюминия и, соответственно, степени их растворения, определяющие формирование алюмосиликатного геля, монотонно растут с увеличением концентрации щелочи. Степени растворения кремния и алюминия близки между собой. В работе [4] такое синхронное растворение кремния и алюминия объяснили тем, что эти компоненты, возможно, растворяются с поверхности частиц в связанной форме.

Степень выщелачивания алюминия и кремния при всех концентрациях щелочи выше для шлака, механически обработанного в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Это согласуется с тем, что прочность затвердевшего цементного камня на основе шлака, механоактивированного  $\text{CO}_2$ , на порядок превосходит прочность камня на основе шлака, механоактивированного в воздушной среде [7]. Молекулы  $\text{CO}_2$  под влиянием механических воздействий проникают в объем структурно разупорядоченной силикатной матрицы шлака с образованием искаженных карбонатных групп вследствие проявления эффекта глубокой механосорбции углекислого газа силикатами [13]. Это приводит к образованию поверхностной стеклоподобной карбонатно-силикатной фазы предположительно состава  $[(\text{Mg},\text{Fe})_x(\text{CO}_3)_y \cdot n\text{SiO}_2]$ , находящейся в высокодисперсном состоянии. При этом существенно изменяется не только структура, но и химический состав наружных слоев частиц, непосредственно участвующих в реакциях гидратации. В результате реакционная способность частиц шлака повышается, интенсифицируются его растворение при взаимодействии с затворителем и формирование цементующего геля.

По данным анализа, концентрации магния в растворах менее 0.01 мг/л, железа – менее 0.1 мг/л. Это согласуется с расчетными данными, согласно которым при выщелачивании шлака 2-10 М растворами  $\text{NaOH}$  практически сразу (при  $\xi > 4-5$ ) в твердую фазу выпадают оксигидроксид железа (гетит) и гидроксид магния. Расчетные концентрации магния и железа при всех изученных значениях  $\xi$  не превышали  $10^{-5}$  и  $10^{-2}$  мг/л соответственно.

Микронзондовый анализ частиц механохимически активированного шлака до и после обработки щелочью показал, что содержание железа на поверхности составило  $12 \pm 3$  и  $24 \pm 3$  мас. %, магния —  $4.9 \pm 1.0$  и  $6.1 \pm 1.0$  мас. % (содержание железа и магния оценивали как среднее для 5 разных точек поверхности). В рентгенограмме шлака, обработанного щелочью (не приведена), не обнаружено рефлексов этих соединений, однако в области углов 2 тета 15-30 град увеличивается интенсивность аморфного гало. Вполне вероятно, что гало соответствует аморфным гидроксидам железа и магния, образовавшимся в процессе выщелачивания, которые со временем могут перейти в кристаллические модификации.

Сопоставление результатов расчета и данных эксперимента проводили следующим образом. По аналитическим концентрациям кремния и алюминия в фильтрате после взаимодействия шлака с раствором  $\text{NaOH}$  и их содержанию в исходном шлаке определяли степень растворения, т.е. задавали величину  $\xi$ . Далее для разных значений  $\xi$  и заданных значений  $\text{NaOH}$  по программе вычисляли концентрации компонентов шлака, перешедших в жидкую фазу, и состав образующихся в этих условиях твердых фаз. Рассчитанные величины концентраций компонентов сопоставляли со значениями, определенными экспериментально. В целом концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе после обработки механоактивированного шлака растворами  $\text{NaOH}$ , определенные экспериментально и с помощью моделирования (табл.1), находятся в хорошем согласовании. Согласование расчета и эксперимента свидетельствует об адекватности использованной термодинамической модели и ее перспективности для прогнозирования взаимодействия щелочных активаторов и минеральных компонентов при геополимерном синтезе.

С использованием данных табл.1 можно оценить реакционную способность поверхности шлака в зависимости от условий механохимической обработки. Количество выщелоченного металла нормировали к величине поверхности образца шлака и сравнивали величины  $C_{\text{Si}}/S_{\text{уд}}$  и  $C_{\text{Al}}/S_{\text{уд}}$  для трех образцов шлака. Для образцов, обработанных на воздухе («Ш\_14\_возд» и «Ш\_43\_возд»), с сильно различающейся  $S_{\text{уд}}$  эти величины равны или очень близки, что указывает на то, что механообработка ведет только к увеличению поверхности, но

не изменяет ее свойства. В то же время шлак, обработанный в  $\text{CO}_2$ , имеет  $S_{\text{уд}}$ , близкую к образцу «Ш\_43\_возд», однако величины  $C_{\text{Si}}/S_{\text{уд}}$  и  $C_{\text{Al}}/S_{\text{уд}}$  для них заметно различаются. Для шлака, измельченного в углекислом газе, значения  $C_{\text{Si}}/S_{\text{уд}}$  и  $C_{\text{Al}}/S_{\text{уд}}$  больше аналогичных значений для шлака после помола в воздушной среде в среднем на ~60% и ~25% соответственно. Это свидетельствует о заметном возрастании реакционной способности поверхности шлака после механохимической обработки в  $\text{CO}_2$ .

В таблице 2 приведены данные по прочности при сжатии ( $R_{\text{сж}}$ ) образцов шлака в зависимости от условий помола и активизатора твердения для двух атмосфер измельчения. Согласно полученным результатам, механическая обработка в углекислом газе с использованием лабораторной шаровой мельницы способствует получению более прочных образцов по сравнению с МО в воздушной среде, как и в случае механоактивации в планетарной мельнице [10].

**Таблица 2.** Влияние условий измельчения шлака в шаровой мельнице на прочность при сжатии (удельная поверхность шлака измерена методом воздухопроницаемости).

Образец	Условия помола		Затворитель	$S$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Т	$R_{\text{сж}}$ , МПа через ... сут	
	атмо-сфера	длительность, ч				7	28
1	Воздух	43	Вода	436	0.23	0.5	0.6
2	$\text{CO}_2$	52	Вода	426	0.22	2.5	17.8
3	Воздух	43	ЖС, $m=2.34$ , 3% по $\text{Na}_2\text{O}$	436	0.24	50.4	56.2
4	$\text{CO}_2$	52	ЖС, $m=2.34$ , 3% по $\text{Na}_2\text{O}$	426	0.25	62.8	76.2

## Выводы

1. Получены экспериментальные данные по степени извлечения в раствор кремния и алюминия при обработке магнезиально-железистого шлака раствором гидроксида натрия в зависимости от следующих параметров: продолжительность измельчения в шаровой мельнице (удельная поверхность шлака), атмосфера измельчения (воздух или углекислый газ), концентрация  $\text{NaOH}$ . Выявлено обогащение поверхности шлака железом после щелочной обработки, вероятно, за счет выпадения оксигидроксидов железа.

2. Установлено, что степень извлечения в раствор кремния и алюминия, отнесенная к удельной поверхности шлака при прочих равных условиях, возрастает с увеличением концентрации щелочи и выше для шлака, молотого в  $\text{CO}_2$  по сравнению со шлаком, молотым в воздушной среде. Это подтверждает повышенную реакционную способность поверхности шлаковых частиц, механохимически карбонизированных в результате измельчения в атмосфере углекислого газа и согласуется с повышенной прочностью при сжатии образцов геополимеров, приготовленных с использованием такого шлака.

3. Результаты экспериментов хорошо согласуются с данными термодинамического моделирования взаимодействия шлаков со щелочью с использованием ПК «Селектор», что позволяет рекомендовать этот подход для прогнозирования процессов, протекающих при синтезе геополимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант р\_север\_а № 14-03-98801.

## Литература

- Alkali activated materials: State-of-the-Art Report / ed. by J.L. Provis, J.S.J. van Deventer // RILEM TC 224-AAM. Vol. 13. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. 388 p.
- Davidovitz J. Geopolymer chemistry and applications / Saint-Quentin: Institute Geopolymer. 2008. 592 p.
- Корнеев В.И., Брыков А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности // Цемент и его применение. 2010. № 2. С. 51-55.
- Xu H., van Deventer J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals // Int. J. Miner. Process. 2000. Vol. 59, N 3. P. 247-266.
- Ogundiran M.B., Kumar S. Geopolymerization with bagasse bottom ash and china clay, effect of calcination temperature and silica to alumina ratio // Applied Clay Science. 2015. Vol. 108. P. 173-181.
- Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 179 с.
- Geopolymerisation behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in  $\text{CO}_2$  atmosphere / A.M. Kalinkin, S. Kumar, B.I. Gurevich, T.C. Alex, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina, V.T. Kalinnikov, R. Kumar // Int. J. Miner. Process. 2012. Vol. 112-113. P. 101-106.
- Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere / T.C. Alex, A.M. Kalinkin, S.K. Nath, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina, S. Kumar // IJMP. 2013. Vol. 123. P. 102-107.
- Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина / Б.И. Гуревич, А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, С.И. Мазухина, В.В. Тюкавкина // Перспективные материалы. 2015. № 3. С. 63-71.
- Механохимическая активация магнезиально-железистых шлаков в среде углекислого газа и их свойства / А.М. Калинин, Б.И. Гуревич, Я.А. Пахомовский, Е.В. Калинкина, В.В. Тюкавкина // ЖПХ. 2009. Т. 82, № 8. С. 1251-1255.

11. О составе шлакосиликатного камня, полученного на основе магнезиально-железистого шлака и растворимого стекла или едкого натра / А.П. Зосин, Б.И. Гуревич, О.А. Залкинд, Н.И. Соловов, В.А. Шитов // Химия и технология силикатных материалов. Л.: Наука, 1971. С. 65-91.
12. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2010. 287 с.
13. Kalinkina E.V. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding. I. Diopside / E.V. Kalinkina, A.M. Kalinkin, W. Forsling, V.N. Makarov // Int. J. Miner. Process. 2001. Vol. 61, № 4. P. 273-299.

#### **Сведения об авторах**

##### **Калинкина Елена Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Гуревич Бася Израилевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Калинкин Александр Михайлович,**

д.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Мазухина Светлана Ивановна,**

к.х.н., Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, mazukhina@inep.ksc.ru

##### **Серова Екатерина Сергеевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, serova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kalinkina Elena Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Gurevich Basia Izrailievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkina@chemy.kolasc.net.ru

##### **Kalinkin Alexander Mikhailovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

##### **Mazukhina Svetlana Ivanovna,**

PhD (Chemistry), Institute of North Industrial Ecology Problems of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, mazukhina@inep.ksc.ru

##### **Serova Ekaterina Sergeevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, serova@chemy.kolasc.net.ru

УДК 66.097.3(004.8)

## **ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Г.Р. Котельников<sup>1</sup>, Д.В. Качалов<sup>1</sup>, Е.Г. Степанов<sup>2</sup>, Л.Г. Герасимова<sup>3</sup>, В.П. Беспалов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Научно-исследовательский институт «Ярсинтез», Ярославль, Россия

<sup>2</sup>Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А.Соловьева, Рыбинск, Россия

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

#### **Аннотация**

Рассмотрены методы решения важной экологической проблемы – квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Обосновывается целесообразность совместной переработки дезактивированных железокалиевого катализатора и алюмокобальтмолибденового. Получаемые по предложенной технологии продукты могут использоваться в производстве свежих катализаторов и цветных пигментов.

#### **Ключевые слова:**

железооксидные катализаторы, совместная переработка, чистые катализаторы, цветные пигментные продукты.

# EXPERIENCE IN DEVELOPMENT OF THE PROCESS OF PETROCHEMICAL INDUSTRY DEACTIVATED CATALYSTS UTILIZATION

G.R. Kotelnikov<sup>1</sup>, D.V. Kachalov<sup>1</sup>, E.G. Stepanov<sup>2</sup>, L.G. Gerasimova<sup>3</sup>, V.P. Bespalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Joint Stock Company Research Institute "Yarsintez", Yaroslavl, Russia

<sup>2</sup>Rybinsk State Aviation Technical University named after P.A. Soloviev, Rybinsk, Russia

<sup>3</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

## Abstract

There have been considered the methods of important ecological problem solution – competent using of dead ferrioxide catalysts of olefin and alkyl aromatic hydrocarbons dehydrogenation. The reasonability of combined recycling of deactivated ferrioxide and alumino-cobalt-molybdenum catalysts has been justified. The products obtained by the suggested technology can be used in fresh catalysts and colored pigments production.

## Keywords:

*ferrioxide catalyst, combined recycling, fresh catalysts, colored pigments production.*

Отработанные катализаторы являются многотоннажными отходами нефтехимической промышленности, которые обычно не находят применения и подвергаются захоронению на специально оборудованных полигонах. Вместе с тем, отработанные катализаторы часто содержат в значительных количествах редкие и рассеянные элементы, применяющиеся в качестве промоторов, стабилизаторов активной фазы и т.д. Наблюдающийся в последние годы рост цен на сырьевые компоненты, ужесточение экологических норм и требований, удорожание строительства и содержания полигонов для промышленных отходов сделали актуальной проблему утилизации и квалифицированного использования отработанных катализаторов. Зарубежные фирмы основное внимание уделяют извлечению ценных металлов из отработанных катализаторов крупнотоннажных процессов [1].

Авторами изучены различные варианты переработки дезактивированных катализаторов следующих видов: железоксидных для производства бутадиена, изопрена и стирола дегидрированием бутиленов, изоамиленов и этилбензола (К-16, К-16У, К-24, К-28Ц, ИМ-603); алюмокобальтмолибденового для процессов гидроочистки нефтяных фракций (АКМ); алюмохромового микросферического для производства олефиновых углеводородов дегидрированием парафиновых (ИМ-2207).

Отработанные железоксидные и алюмокобальтмолибденовый катализаторы представляют собой полидисперсную смесь целых, полуразрушенных и спекшихся гранул порошкообразной фракции. Все партии дезактивированных катализаторов загрязнены промышленной керамикой. Примесь керамики необходимо удалять отсевом или методом селективного измельчения [2]. Селективное измельчение позволяет уменьшить потери целевого компонента (тонкодисперсного порошка катализатора со средним размером 7мкм), улучшить его качество.

По данным рентгенофазового и химического анализов в катализаторах после выгрузки из промышленных реакторов присутствуют фазы гематита, магнетита, моно- и полиферритов калия, ферритов цинка и магния, твердых растворов кремния и хрома в решетке магнетита. Содержание водорастворимых компонентов в отработанных катализаторах колебалось в пределах 0.5-15.0 мас. %. Содержание двухвалентного железа в катализаторах К-16, К-16У, ИМ-603 по данным амперометрического титрования не превышало 1 мас. %, в катализаторах К-24, К-28Ц, существенно зависело от условий их охлаждения перед выгрузкой из реакторов и варьировалось от 1 до 15 мас. %.

Образцы отработанных катализаторов проходили предварительный размол, отмывку от водорастворимых соединений, сушку и тонкий размол в дезинтеграторе или шаровой мельнице. Катализаторы и продукты их переработки изучались с использованием комплекса физико-химических методов: рентгенографии, спектрофотометрии, седиментации, амперометрического титрования, адсорбционных и др.

Отмытые от водорастворимых соединений порошки отработанных катализаторов изучались с целью их использования в качестве пигментов и наполнителей для антикоррозионных, термостойких и декоративных покрытий.

Тонкие порошки, полученные из отработанных катализаторов К-16, К-16У, ИМ-603, могут быть использованы в качестве цветных и противокоррозионных пигментов, так как отличаются хорошими значениями укрывистости и маслосемкости, рН водной выгяжки находится в пределах 7.0-7.3, а содержание водорастворимых веществ менее 1.0 мас. %, удельная поверхность колеблется в пределах 2-4 м<sup>2</sup>/г. Образцы порошков, приготовленные из катализаторов К-16 и К-16У отличаются высокой термостойкостью (отсутствие изменения цвета до 920К), что позволяет применять их для окрашивания термоэластопластов.

Так как условия охлаждения катализаторов перед их выгрузкой из реакторов на промышленных предприятиях различны, цвет пигментов, приготовленных из разных партий отработанных катализаторов, не стабилен. Это более характерно для марок К-24 и К-28Ц и объясняется высоким содержанием в них щелочных металлов, соединения которых заметно интенсифицируют процессы окисления и восстановления оксидов железа. Поэтому было изучено влияние предварительной термообработки данных катализаторов в различных

средах (водяной пар, азот, воздух и их смеси) и скорости их охлаждения на цветовые показатели и термостойкость пигментов, что позволило оптимизировать режимы подготовки отработанных катализаторов к их дальнейшей переработке в пигменты с заданными цветовыми характеристиками [3, 4].

Партии катализаторов, по каким-либо причинам отличающиеся от требуемых цветовых показателей, целесообразно использовать для производства антикоррозионных пигментов, так как требования к цвету грунтовочных покрытий менее жесткие. Высокие пигментные и противокоррозионные свойства порошков, приготовленных из отработанных железооксидных катализаторов, по-видимому, объясняются не только содержанием ферритных фаз, но и использованием для тонкого измельчения дезинтегратора, позволившего снизить полидисперсность, улучшить укрупненность, получить более правильную форму частиц пигментов, что согласуется с литературными данными.

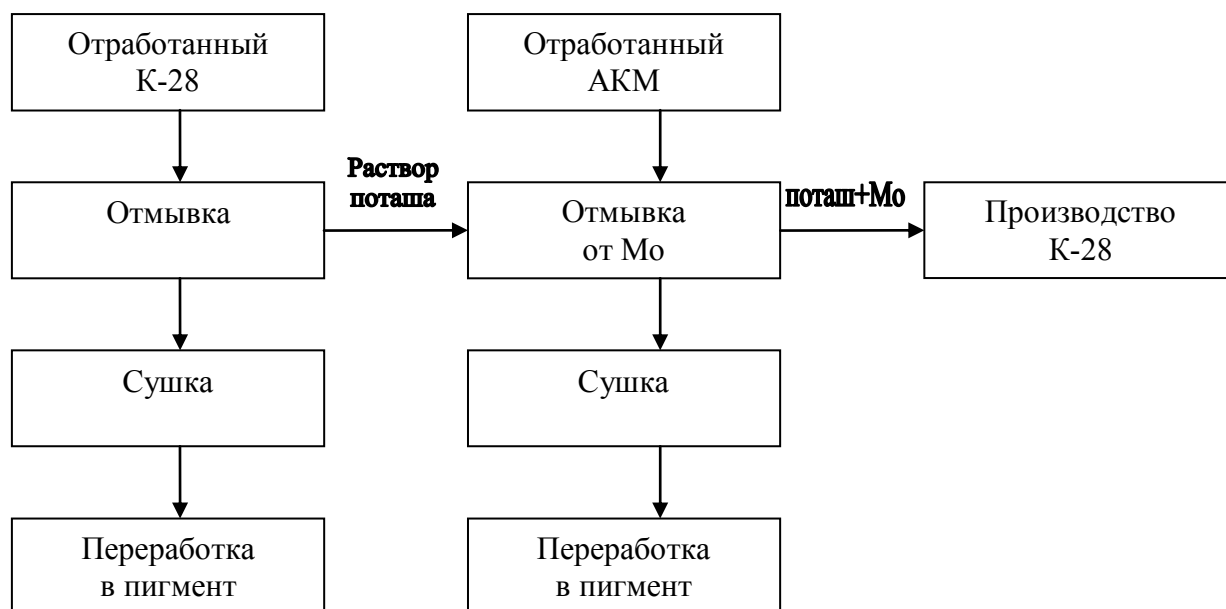
Железооксидные дезактивированные катализаторы К-24 и К-28Ц при переработке их в пигменты требуют обязательной отмывки от водорастворимых компонентов, главным образом соединений калия. В катализаторах также могут содержаться в малых количествах молибден, редкоземельные и тяжелые щелочные металлы, потери которых с промывными водами нежелательны, а выделение из них нерентабельно. Для решения указанной проблемы нами была предложена технология совместной комплексной переработки дезактивированных железооксидных и алюмокобальтмолибденовых катализаторов (рис.). Она предусматривает использование промывных вод для извлечения молибдена из отработанного алюмокобальтмолибденового (АКМ) катализатора, содержание молибдена в котором (12-14 мас. %) значительно больше, чем в железооксидных контактах.

Так как ресурсы отработанных железооксидных катализаторов ограничены (до 1000 т в год), целесообразно использовать их для получения антикоррозионных, термостойких, магнитных, остродефицитных черных пигментов для покрытий специального назначения, а также декоративных пигментов для порошковых красок, потребность в которых соизмерима с объемом производства и потребления катализаторов.

Отмытый катализатор АКМ представляет собой оксид кобальта (3-4 мас. %) на оксиде алюминия. После измельчения в дезинтеграторе его можно использовать в качестве синего кобальтового пигмента.

Отработанные микросферические катализаторы, как правило, не содержат посторонних примесей, однако, вследствие интенсивного износа в процессе работы в режиме «кипящего» слоя, после выведения из эксплуатации имеют широкий и непостоянный фракционный состав (от 50 до 1 мкм). Поэтому они нуждаются в дополнительном размоле, если будут в дальнейшем применяться в качестве пигментов или наполнителей.

Проведенные исследования позволили разработать «сухую» безотходную технологию приготовления зеленого пигмента из отработанного алюмохромового микросферического катализатора для дегидрирования парафиновых углеводородов ИМ-2207, предусматривающую перевод остаточного  $Cr^{+6}$  в хромат кальция и последующий размол в дезинтеграторе.



Принципиальная технологическая схема совместной переработки отработанных катализаторов К-28 и АКМ

## Литература

1. Прохорова А.А., Черниловская И.Е. Регенерация и утилизация катализаторов гидрогенизационных процессов за рубежом // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 9. С. 45-46.
2. А.с. 1560320 СССР. Способ селективного измельчения смеси материалов разной прочности / А.Н. Тюманок и др. Опубл. Б.И. № 16, 1990.
3. Разработка методов квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов / Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников, А.В. Кужин, Д.В. Качалов // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып. 9. С. 68-71.
4. Физико-химические свойства и применение порошков, полученных из отработанных катализаторов дегидрирования / Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников, А.В. Кужин, Д.В. Качалов // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 27-31.

## Сведения об авторах

### **Котельников Гергий Романович,**

ОАО «Научно-исследовательский институт “Ярсинтез”», г.Ярославль, Россия

### **Качалов Дмитрий Владимирович,**

к.т.н., ОАО «Научно-исследовательский институт “Ярсинтез”», г.Ярославль, Россия

### **Степанов Евгений Геннадьевич,**

д.т.н., Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А.Соловьева, г.Рыбинск, Россия

### **Герасимова Лидия Георгиевна,**

д.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)

### **Беспалов Владимир Павлович,**

ОАО «Научно-исследовательский институт “Ярсинтез”», г.Ярославль, Россия

### **Kotelnikov Georgiy Romanovich,**

Joint Stock Company Research Institute “Yarsintez”, Yaroslavl, Russia

### **Kachalov Dmitriy Vladimirovich,**

PhD (Engineering), Joint Stock Company Research Institute “Yarsintez”, Yaroslavl, Russia

### **Stepanov Evgeniy Gennadevich,**

Dr.Sc. (Engineering), Rybinsk State Aviation Technical University named after P.A.Soloviev, Rybinsk, Russia

### **Gerasimova Lidia Georgievna,**

Dr.Sc. (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [gerasimova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:gerasimova@chemy.kolasc.net.ru)

### **Bespalov Vladimir Pavlovich,**

Joint Stock Company Research Institute “Yarsintez”, Yaroslavl, Russia

УДК 622.2'112(470.21)

## **«ВАЛИТОВ-КАМЕНЬ» – ПРЕДПРИЯТИЕ ПОЛНОГО ЦИКЛА ПО ДОБЫЧЕ И КАМНЕПЕРЕРАБОТКЕ ОЛИВИНОВОГО ГАББРО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КИРИКОВАН-1»**

**В.В. Лащук<sup>1</sup>, Т.Т. Усачева<sup>1</sup>, А.А. Хмель<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Фирма «Валитов камень», Мурманск, Россия

## **Аннотация**

На примере месторождения габбро «Кирикован-1» показан системный комплексный подход к изучению геологического строения и свойств горных пород, добыче и производству товарных блоков, облицовочных изделий, декоративного и строительного щебня. Установлено, что новый вид облицовочного камня по декоративности, физико-механическим и технологическим свойствам близок к промышленным эталонам облицовочного камня черного цвета, какими являются габбро-диабазы Ропручья и габбронориты Черной Салмы (Карелия, ГОСТ 9479). От этих аналогов оливиновое габбро отличается уникальным насыщенным черным цветом и тонко-мелкозернистой структурой. Этот вид облицовочного камня и предприятие полного цикла по добыче и камнепереработке получили коммерческое название «Валитов камень» ([www.valitovkamen.ru](http://www.valitovkamen.ru)).

## **Ключевые слова:**

комплексные исследования, геологическое строение, горная порода, оливиновое габбро, минеральный состав, структура, декоративные, физико-механические, технологические свойства, геологическая разведка, месторождения облицовочного и строительного камня, промышленные карьеры, продукция, товарные блоки, облицовочные и строительно-архитектурные изделия, фракционный щебень.



# VALITOV KAMEN' – INTEGRATED WORKS, QUARRYING AND CARVING OF OLIVINE GABBRO IN KIRIKOVAN-1 DEPOSIT

V.V. Laschuk<sup>1</sup>, T.T. Usacheva<sup>1</sup>, A.A. Khmel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>2</sup>*«Valitov kamen» Ltd, Murmansk, Russia*

## Abstract

An integrated approach to investigating of the geological structure and properties of rock, mining and production of marketable stone blocks, facing articles, and crushed stone for decoration and construction purposes by the example of Kirikovan-1 gabbro deposit, is presented. It has been established that, in terms of decorative properties, physical and mechanical and processing characteristics, the new kind of facing stone approaches the commercial standards for black stone, such as gabbro-diorite of the Ropuchey and gabbro-norite of the Chernye Salmu deposits (Karelia, STATE STANDARD 9479). Unlike these analogues, the olivine gabbro is characterized by a uniquely black colouring and fine-grain structure. The trade name for both the stone and quarrying and carving enterprise is Valitov Kamen' ([www.valitovkamen.ru](http://www.valitovkamen.ru)).

## Keywords:

*integrated research, geological structure, subsurface rock, olivine gabbro, mineral composition, structure, decorative, physical-mechanical and processing properties, geological survey, facing and building stone deposits, commercial quarries, products, marketable blocks, facing and architectural elements, screened crushed stone*

В Печенгском районе Мурманской области в пределах Нясюкского дайкового комплекса локализованы промышленные месторождения черного облицовочного камня: габбро «Кирикован-1» и пироксенитов «Кирикован-2» [1, 2]. В геолого-структурном плане дайковые тела базит-гипербазитов северо-западного простирания протяженностью 3-15 км, мощностью 100-150 м сформированы в глубинных разломах, которые образовались в гранитном северном обрамлении Печенгской рифтогенной структуры вследствие ее тектонической активизации [3, 4]. Возраст кирикованских (печенгских) светло-красных среднезернистых гранитов формации приразломных кремне-калиевых метасоматитов 2.2-2.0 млрд лет, а черных пироксенитов и габбро Нясюкского комплекса формации верлитов – 1.96 млрд лет.

Геологической основой для выявления проявлений облицовочного камня послужили геолого-съёмочные работы масштаба 50 000, проведенные в 1970-х гг. Мурманской ГРЭ, а также последующие поисково-оценочные работы на никель, осуществленные в 1990-х гг. Центрально-Кольской ПСЭ непосредственно в районе Нясюкского дайкового комплекса базит-гипербазитов (Иванченко В.Н.).

Поисково-оценочные исследования показали, что габбро и пироксениты характеризуются минимальной сульфидной минерализацией и перспективны как сырье для производства строительных материалов. В этот же период сотрудниками Отдела технологии строительных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН в результате полевых исследований выявлены проявления облицовочного камня габбро «Кирикован-1» и пироксенитов «Кирикован-2» [3, 4]. Проявление пироксенитов «Кирикован-2» детально разведано геологической службой ГМК «Печенганикель». Промышленный карьер этого предприятия более 20 лет обеспечивал товарными блоками собственный камнеобрабатывающий цех. В начале века карьер и цех были отделены от ГМК «Печенганикель» и практически прекратили свою деятельность.

В настоящее время в пределах Восточной дайки ООО «Бурводгеология» разведало новое месторождение облицовочного и строительного камня (СК) «Кирикован-1». Здесь ООО «Арктиворезерв» осуществляет освоение специализированного карьера «Южный» по добыче скальных пород и производству строительного щебня. Результаты детальных исследований свойств оливинового габбро, промышленного освоения месторождения и производства природнокаменной продукции опубликованы в [1, 5, 6].

Цель настоящей работы провести комплексную оценку габбро проявления «Кирикован-1» как нового вида темноцветного природнокаменного сырья, предназначенного для производства облицовочных изделий, декоративного и строительного щебня.

В методическом плане учтены «Требования к подсчету запасов месторождений облицовочного и строительного камня. М.: ВИЭСМ, 1984», нормативные требования, предъявляемые к качеству природнокаменных материалов (ГОСТ 7392, 8267, 9479 и 22856). Особое внимание уделено заводским технологическим испытаниям товарных блоков облицовочного камня, изучению морозостойкости щебня методами замораживания – оттаивания и насыщения в растворе сернокислого натрия – высушивания на максимальную марку «F400». Технологические испытания щебня проведены в ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН, а обрабатываемость товарных блоков габбро изучалась в заводских условиях камнеобрабатывающего цеха ООО «Гранит» (г. Апатиты).

В соответствии с классификацией габбро «Кирикован-1» по декоративности отнесен ко второму – первому классу, т.е. признан декоративным – высоко декоративным. По цветовым характеристикам он близок к кирикованским пироксенитам «Кирикован-2» и пильгуйярвинским перидотитам, у которых цветовой тон  $\lambda=513-551$  нм, насыщенность цвета и светлота 3-4%, блеск 130-190 ед. по блескомеру НИИКС-М [3, 7].

Содержание сульфидных минералов по результатам химических анализов ( $\text{SO}_3$ ) составляет 0.16-0.31 мас. %, что не превышает допустимого значения (1.0 мас. %), установленного для строительного щебня (ГОСТ 8267).

Минералого-петрографические исследования технологических проб месторождения «Кирикован-1» показали, что по минеральному составу – это оливиновое, амфиболлизированное меланогаббро, содержащее 20-38 об. % клинопироксена, 16-37 об. % плагиоклаза, 12-18 об. % амфиболов, 3-14 об. % ортопироксена, 3-13 об. % оливина, 4-5 об. % серпентина, 0-9 об. % хлорита, 2 об. % биотита и 1-2 об. % рудных минералов. Структура горных пород мелкозернистая (средний размер минеральных зерен – 0.3-0.4 мм), текстура – массивная. Габбро карьера «Южный» характеризуется повышенным содержанием плагиоклаза до 37.4 об. % и амфибола (тонкокристаллического актинолита) до 18.0 мас. %, хлорита до 9.3 мас. % и рудного минерала до 1.8 мас. %. Амфиболлизация и хлоритизация обуславливают существенное понижение среднего размера минеральных зерен до 0.10 мм. Черная окраска горной породы определяется наличием тонкодисперсных частиц магнетита, которые вследствие мартитизации биотита выполняют микротрещины темноцветных минералов и как бы пропитывают плагиоклазы.

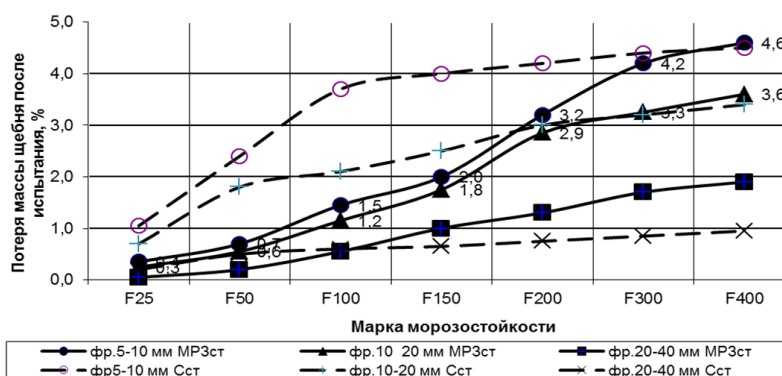
Физико-механическими исследованиями установлено, что оливиновое габбро – это однородные горные породы, истинная плотность которых составляет 3.27-3.29 г/см<sup>3</sup>, средняя плотность – 3250-3260 кг/м<sup>3</sup>, пористость – 0.38-0.94%, водопоглощение – 0.02-0.03 мас. %. Они характеризуются высокими прочностными и упругими свойствами: прочность при сжатии в сухом состоянии 185-237 МПа, модуль упругости и модуль сдвига 123.5-129.1 и 45.8-48.1 ГПа соответственно.

Технологические испытания щебня показали, что при измельчении горной породы наблюдается закономерное изменение значений показателей его физико-механических и физико-химических свойств. Увеличивается средняя плотность щебня для фракций 5-10, 10-20 и 20-40 мм соответственно – 3090, 3190 и 3260 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность – 1480, 1530 и 1630 кг/м<sup>3</sup>, уменьшается пористость – 6.22, 3.33 и 1.36%, водопоглощение – 2.1, 1.3 и 0.3 мас. %, увеличивается устойчивость структуры щебня против всех видов распадов – 1.2, 0.8 и 0.4 мас. %.

В щебне объединенной фракции 5-40 мм среднее содержание зерен лещадной формы и зерен слабых пород составляет 22.4 мас. % (3-я группа щебня) и 1.1 мас. % (норма не более 5%), водопоглощение 0.8 мас. %, Потери массы щебня после испытаний на дробимость в цилиндре и на истираемость в полочном барабане составляют соответственно 5.8 и 10.6 мас. %, что оценивается маркой по дробимости «1400» и маркой по истираемости «И<sub>6</sub>1». Щебень содержит в среднем 0.2 мас. % пылевидных частиц (норма не более 1 мас. %) и 0.25 мас. % триоксида серы (норма не более 1 мас. %), реакционная способность составляет 5.4 ммоль/л, что значительно меньше допустимого (норма – не более 50 ммоль/л). Сопротивление удару щебня фракции 20-40 мм на копке ПМ в среднем составляет 207 условных единиц (марка прочности «У-75»). Удельная электрическая проводимость выпаренного раствора, получаемого при перемешивании размельченного щебня с дистиллированной водой, в среднем составляет 0.06 См/м, что значительно ниже нормативного значения 0.32 См/м.

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований морозостойкости щебня габбро месторождения «Кирикован-1» как нового вида темноцветного природнокаменного сырья, который предназначен для применения в сооружениях с жесткими условиями эксплуатации: гидротехнические объекты, дорожное покрытие и т.д.

На рисунке представлены результаты экспериментальных исследований морозостойкости фракций щебня на максимальную марку «F400» различными методами, выявившие отличие динамики процессов его разрушения при воздействии факторов попеременного замораживания – оттаивания, и испытания в растворе сернокислого натрия (солестойкость).



*Динамика потери массы щебня оливинового габбро карьера «Кирикован-1» при испытаниях попеременного замораживания – оттаивания в воде (MPЗст) до 400 циклов и насыщения в растворе сернокислого натрия – высушивания (Сст) до 15 циклов*

Установлено, что при испытаниях на солестойкость (ускоренный метод испытаний на морозостойкость) имеет место повышенное разрушение щебня мелкой (5-10 мм) и средней (10-20 мм) фракций при пористости, превышающей 2%, и продолжительности испытаний более 10 циклов. В этих условиях после 15 циклов испытаний потери массы этих фракций составили 3-5 мас. %, что оценивается марками «F150-F200». Ранее проведенные исследования подтверждают факт разрушения выветрелых плотных горных пород с пористостью

более 2% при испытаниях на солестойкость [6, 8, 9]. То есть испытания на солестойкость целесообразно проводить для выявления участков выветрелых плотных горных пород.

При испытаниях на морозостойкость (замораживание – оттаивание) потери массы щебня фракций 5-10, 10-20 и 20-40 мм после 400 циклов не превышают нормативное значение 5 мас. % и щебень оценивается маркой «F400». Данная оценка соответствует требованиям ГОСТ 8267, в котором говорится, что «при несовпадении марок, определенных разными методами, морозостойкость оценивают по результатам испытания замораживанием – оттаиванием».

Проведенные исследования показали, что мелкозернистое оливинное меланогаббро Нясюкского дайкового комплекса признано высококачественным сырьем для производства щебня для строительных работ и балластного слоя железнодорожного пути. Оно пригодно для применения в конструкциях, предназначенных для эксплуатации в самых жестких условиях эксплуатации, таких, например, как гидротехнические сооружения, асфальтобетонные покрытия автомобильных дорог и др.

Таким образом, установлено, что оливинное габбро месторождения «Кирикован-1» – это новый вид облицовочного и строительного камня, который по декоративности, физико-механическим и технологическим свойствам близок к промышленным эталонам облицовочного камня черного цвета, какими являются габбро-диабазы Ропручья и габбронориты Черной Салмы (Карелия, ГОСТ 9479). От этих аналогов оливинное габбро отличается уникальным насыщенным черным цветом и тонко-мелкозернистой структурой. Этот вид облицовочного камня и предприятие полного цикла по добыче и камнепереработке получили коммерческое название «Валитов камень» ([www.valitovkamen.ru](http://www.valitovkamen.ru)).

Компания «Валитов камень» – это карьер облицовочного камня, производящий ежемесячно в среднем 200 м<sup>3</sup> товарных блоков, и карьер строительного камня, оснащенный передвижным дробильно-сортировочным узлом фирмы METSO (Lokotrack-LT-200, Lokotrack-LT-11, Lokotrack-LT-120; Lokotrack-ST-4.8), мощность которого составляет 500 м<sup>3</sup> в смену фракционного щебня. А также камнеобрабатывающее предприятие, оснащенное оборудованием фирмы «Promasz» (Польша), на котором в 2014 г. произведено 1500 м<sup>2</sup> облицовочных изделий в пересчете на плиты толщиной 20 мм. Продукция в виде облицовочных плит использована для отделки зданий в городах Мурманск, Москва, Санкт-Петербург, а щебень в количестве 10000 м<sup>3</sup> – для ремонта асфальтобетонного покрытия дорог в Мурманской области. В ближайшие несколько лет компания (ОАО МРЦ «Арктивоенрезерв») планирует выйти на 40% проектной мощности карьерного и камнеобрабатывающего оборудования.

## Литература

1. Геология рудных районов Мурманской области / В.И. Пожиленко, Б.В. Гавриленко, Д.В. Жиров, С.В. Жабин. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 359 с.
2. Габбро Нясюкского дайкового комплекса – высококачественное сырье для производства строительных материалов / В.В. Лащук, Б.И. Бибиков, Т.Т. Усачева, А.А. Глушечков, А.А. Хмель // Геология и полезные ископаемые Кольского региона. Труды X Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: К & М, 2013. С. 160-163.
3. Жиров Д.В., Лащук В.В. Облицовочный камень Мурманской области: справоч.-методич. пособие. Апатиты, МУФ «Полиграф», 1998. 109 с.
4. Федотов Ж.А., Бакушкин Е.М., Федотова М.Т. Основной и ультраосновной магматизм северного обрамления Печенгского синклиория // Петрология, минералогия и геология. Апатиты: КФ АН СССР, 1974. С. 3-8.
5. Лащук В.В., Усачева Т.Т., Хмель А.А. Сравнительные испытания кирикованского габбро методами замораживания и в растворе сернокислого натрия // Строительный камень юго-восточной Фенноскандии: от геологии до архитектуры: тез. докл. междунар. конф. (28-29 мая 2015 г.). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. С. 66-68.
6. Исаханян А.Г. Зависимость долговечности мраморов от их пористой структуры // Сб. научных работ аспирантов и соискателей НИИКС. 1976. Вып. XI. С. 22-25.
7. Месторождение габбро «Кирикован-1» – пример комплексного изучения, освоения, производства облицовочных изделий и строительного щебня / В.В. Лащук, Б.И. Бибиков, А.А. Глушечков, А.А. Хмель // Строительный камень юго-восточной Фенноскандии: от геологии до архитектуры: тез. докл. междунар. конф. (28-29 мая 2015 г.). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. С. 55-56.
8. Облицовочные камни Советского Союза: каталог / под ред. З.А. Ацагорцян. Ереван, 1983. 96 с.
9. Лащук В.В. Долговечность облицовочного камня Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 138 с.

## Сведения об авторах

### Лащук Владимир Владимирович,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [Laschuk@chemy.kolasc.net.ru](mailto:Laschuk@chemy.kolasc.net.ru)

### Усачева Таисия Тихоновна,

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

**Хмель Анатолий Александрович,**  
фирма «Валитов камень», г.Мурманск, Россия, a.a.Chmel@yandex.ru

**Laschuk Vladimir Vladimirovich,**  
PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Laschuk@chemy.kolasc.net.ru

**Usacheva Taisia Tikhonovna,**  
I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

**Khmel Alexandr Anatolievich,**  
«Valitov kamen» Ltd, Murmansk, Russia, a.a.Chmel@yandex.ru

УДК 666.64

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТУГОПЛАВКОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

**И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

### **Аннотация**

Приведены результаты исследования по использованию тугоплавкого глинистого сырья Республики Беларусь в производстве майоликовых изделий и керамического гранита. Установлено его положительное влияние на процессы структуро- и фазообразования керамического черепка, что обеспечило требуемые физико-химические характеристики полученных изделий: снижение водопоглощения и повышение механической прочности при изгибе. Применение отечественного тугоплавкого глинистого сырья обеспечивает импортозамещение и снижение себестоимости готовой продукции.

### **Ключевые слова:**

*суглинки, тугоплавкая глина, огнеупорность, спекание, майоликовые изделия, керамический гранит.*

## **TECHNOLOGICAL FEATURES OF LOW-GRADE CLAY OF BELARUS USING FOR PRODUCING OF BUILDINGS CERAMICS**

**I.A. Levitskii, S.E. Barantseva, A.I. Poznyak**

*Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

### **Abstract**

The results of the study on the use of refractory clay raw materials of the Republic of Belarus in the manufacture of majolica wares and porcelain tiles, are presented. We've established its positive influence on the processes of structure and phase formation of a ceramic base that provide the required physical and chemical characteristics of the products: reduced water absorption and increase of the mechanical strength in bending. Application of refractory clay raw materials provides import substitution and reduction of cost of the finished products.

### **Keywords:**

*loam, refractory clay, fire resistance, sintering, majolica ware, porcelain tiles.*

Среди главных видов сырьевых материалов, используемых в производстве керамических изделий, большую часть составляет глинистое сырье. Основные месторождения глин в Республики Беларусь относятся к каолинито-монтмориллонитовым или каолинито-гидролюдистым, которые преимущественно являются легкоплавкими и используются при производстве традиционных видов керамических материалов – кирпича и камней, керамических изразцов, пористых заполнителей и других.

Особый интерес представляет изучение местного тугоплавкого глинистого сырья, которое может найти более широкое применение для получения керамики – плиток для внутренней облицовки стен и полов, керамического гранита, изделий хозяйственно-бытового назначения и др. – и обеспечить ресурсосбережение и импортозамещение при изготовлении продукции.

Целью данной работы является изучение технологических особенностей применения тугоплавкого сырья Республики Беларусь месторождений «Туровское» и «Фаниполь» в качестве компонента сырьевых композиций при производстве керамического гранита и бытовой керамики. Усредненный химический состав исследуемого глинистого сырья приведен в таблице.

Химический состав тугоплавкого сырья месторождений «Фаниполь» и «Туровское»

Наименование компонентов	Содержание оксидов, %*								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	ппп
Глина месторождения «Туровское»	72.46	18.80	5.44	–	0.90	–	1.05	–	1.35
Суглинки месторождения «Фаниполь»	83.09	8.59	2.30	0.71	1.43	0.74	0.38	0.60	2.16

\*Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

Расположение указанных глин на графике зависимости содержания отношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и суммы щелочных, щелочноземельных оксидов и оксидов железа согласно А.И. Августинику [1] позволило отнести исследуемое тугоплавкое сырье ко второй группе, которое пригодно для производства плиток для полов и каменных изделий. Однако присутствие в глинистом сырье значительного количества легкоплавких примесей железа и свободного кварца предопределяет необходимость разработки способов регулирования спекания керамических масс с их использованием путем оптимизации содержания тугоплавких материалов в составах сырьевых композиций.

На первом этапе исследований проведено изучение тугоплавкого сырья месторождений «Туровское» и «Фаниполь», включающее определение минерального состава, физико-химических и технологических свойств пород, в частности пластичности по ГОСТ 21216.1-93; спекаемости по ГОСТ 2121.4-81; содержания крупнозернистых включений по ГОСТ 21216.4-93; коэффициента чувствительности глин к сушке по методу З.А. Носовой.

Сырье месторождения «Фаниполь» (Минская обл., Минский район) относится к суглинкам, по внешнему виду это рыхлая порода желтовато-серого, местами светло-серого цвета характеризуется равномерной микроструктурой.

Согласно результатам рентгенофазового анализа по минеральному составу они представлены преимущественно кварцем и плагиоклазом. На рентгенограмме суглинков не отмечено дифракционных максимумов, соответствующих глинистым минералам, возможно, в связи с присутствием в большом количестве кварца. Однако о присутствии глинистых минералов можно косвенно судить по данным определения гранулометрического состава сырья, по результатам которого около 20-30% представлено тонкодисперсной фракцией (менее 0.005 мм) [2]. Кроме того, при затворении водой суглинки проявляют пластические свойства, что также подтверждает присутствие глинистых минералов в их составе. Проведенное дополнительно петрографическое изучение шлифов пород позволило подтвердить наличие глинистого вещества в суглинках, при этом установлено, что оно имеет полиминеральный состав и представляет собой неоднородную смесь гидрослюды и каолинита.

Комплексное исследование свойств позволило установить, что суглинки относятся к группе сырья со средним содержанием включений; по их размеру – к группе с крупными, мелкими и средними включениями; по их виду – к группе с включениями железистых и кварцевых минералов; по содержанию тонкой фракции – к группе грубодисперсного глинистого сырья; по огнеупорности – к группе тугоплавкого. Число пластичности суглинков составляет 5-9, огнеупорность 1400-1460°C, карьерная влажность 18-23%, запесоченность 5-7.5%, коэффициент чувствительности к сушке 1.1-1.15.

С целью изучения поведения исследуемых суглинков при различных температурах обжига проведено определение физико-химических свойств образцов, полученных пластическим методом формования из чистых пород, в соответствии с ГОСТ 2121.4-81. Установлено, что с повышением температуры обжига от 1000 до 1200°C отмечается плавное снижение значений водопоглощения от 15.06 до 5.45%. Следует отметить, что незначительное снижение показателей водопоглощения (15.06-11.14%) в температурном интервале 1000-1150°C может быть связано с запесоченностью суглинков. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что использование суглинков может быть эффективным в температурном диапазоне обжига керамических образцов 1150-1200°C, поскольку в этом интервале отмечается наиболее активное спекание породы.

Глина месторождения «Туровское» (Брестская обл., Столинский район) представляет собой темно-серую, плотную породу, от жирной до слабозапесоченной. Минералогический состав глины представлен каолинитом, иллитом, кварцем, отмечается незначительное присутствие примесей кальцита и полевого шпата. По минеральному составу глина относится к каолинито-гидрослюдистым. Число пластичности глины составляет 13-26.5, огнеупорность 1410-1500°C, коэффициент чувствительности к сушке 0.95-0.97, содержание свободного кварца 2.5-3%.

Результаты изучения основных физико-химических свойств термообработанных образцов из глины «Туровское» показали, что наибольшее снижение водопоглощения вплоть до 0.75% и увеличение плотности от 2340 до 2900 кг/м<sup>3</sup> происходит в интервале 1000-1150°C. При температуре обжига выше 1250°C отмечается частичное вспучивание образцов. Исследуемая глина является среднеспекающей с интервалом спекания 50-70°C. Оптимальной температурой обжига, при которой происходит максимальное спекание материалов без признаков пережога, является 1150-1200°C.

С использованием вышеуказанных глинистых пород разработаны составы масс для изготовления майоликовых изделий на основе суглинков месторождения «Фаниполь» и для получения керамического гранита – на основе глины месторождения «Туровское».

В качестве компонентов керамических масс для получения майоликовых изделий традиционно используется: глина легкоплавкая месторождения «Гайдуковка» (Минская обл., Молодеченский район) [3], импортируемые из Украины глина огнеупорная марки Веско-Гранитик Веселовского месторождения и базальт

Ровенского месторождения [4]. Необходимость введения в состав массы огнеупорной глины обусловлена ее способностью увеличивать интервал спекшегося состояния; базальт, как плавень, способен интенсифицировать процесс спекания и формирования кристаллических фаз при обжиге. Сравнительно высокая тугоплавкость суглинков предполагает снижение чувствительности изделий к усадочным и деформационным процессам.

Суглинки в состав сырьевых композиций вводились в сочетании с легкоплавкой глиной и базальтом, что, предположительно, позволит снизить суммарное содержание оксида железа и, тем самым повысить тугоплавкость массы, а также с огнеупорной глиной в количестве от 2.5 до 15.0%.

Майоликовые изделия изготавливались методом шликерного литья в гипсовые формы. Шликер, полученный при совместном мокром помоле сырьевых компонентов в шаровой мельнице, имел следующие характеристики: влажность 40-41%, текучесть 11-12 с, коэффициент загустевания 1.55-1.62.

При проведении экспериментальных исследований и визуальной оценки внешнего вида полученных образцов, обожженных при температурах обжига 1075 и 1100°C, установлено, что введение суглинков в массу вызывает усиление интенсивности окраски керамического черепка до темно-коричневого и шоколадного тона. С одной стороны, это может быть следствием образования при температуре 1100°C железосодержащих кристаллических фаз, окрашивающих черепок в темные тона, или вхождением оксида железа в состав стекловидной фазы; с другой – присутствием в составе суглинков примесей, которые обуславливают изменение степени окисления оксидов железа.

Выявлено, что введение суглинков в сырьевые композиции и их термообработка при 1075 и 1100°C способствует значительной интенсификации спекания керамических масс и получению образцов изделий с пониженными значениями водопоглощения и высокими прочностными характеристиками. Усадка образцов при температуре обжига 1075°C изменялась незначительно по сравнению с термообработанными при температуре 1100°C, однако во втором случае отмечается довольно выраженная склонность изделий к деформации. Вышеуказанное объясняется значительной запесоченностью суглинков, что при температуре обжига 1075°C способствуют отощению массы. С ростом максимальной температуры обжига суглинки вовлекаются в процесс спекания, который активизируется действием плавня и присутствием легкоплавких тонкодисперсных примесей в глине месторождения «Гайдуковка», что снижает их отошающую способность.

По результатам рентгенофазового анализа определено, что фазовый состав образцов, полученных из исследуемых сырьевых композиций, не зависит от состава масс и представлен кварцем, плагиоклазом и гематитом. При увеличении максимальной температуры обжига изделий изменений качественного фазового состава образцов не отмечается, происходит незначительное изменение количественного соотношения фаз и повышение доли жидкой фазы.

На рисунке 1а, б приведены электронно-микроскопические изображения поверхности скола образцов майолики без использования суглинков (а) и с введением 12.5 % суглинков (б) при 300-кратном увеличении.

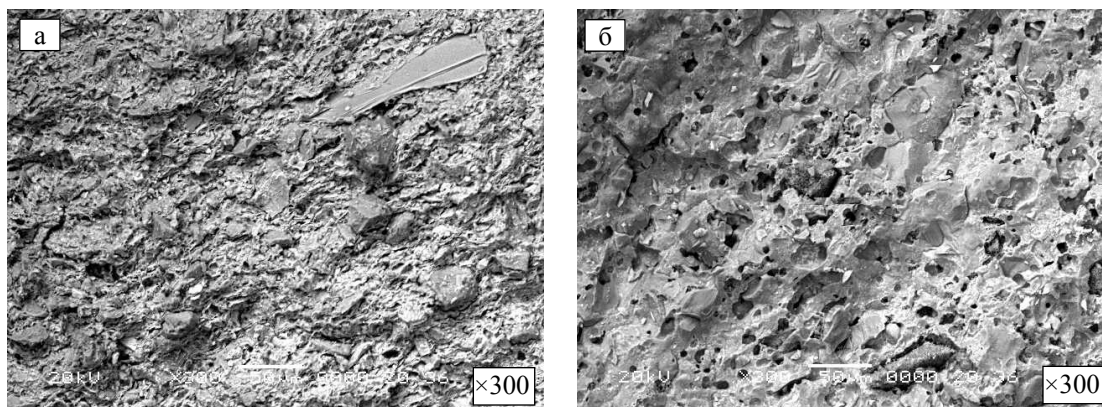


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов майолики без суглинков (а) и при введении 12.5% суглинков (б)

Структура образцов, изготовленных из керамической массы базового состава (рис.1, а), менее плотная, четко видны кристаллические образования неправильной формы, которые хаотически распределены в структуре керамического черепка. Образцы из керамической массы с использованием суглинков характеризуются более значительным количеством стекловидной фазы, что положительно сказывается на упрочнении структуры черепка и, соответственно, приводит к уменьшению водопоглощения. Кристаллические образования отличаются уменьшенными размерами; структура характеризуется закрытыми коалесцированными порами и отсутствием четкой границы раздела кристаллических образований и стекловидной фазы, что способствует увеличению показателей механической прочности при сжатии.

В условиях ОАО «Белхудожкерамика» (г.п. Радюшковичи, Минская обл.) из керамической массы, содержащей суглинки, изготовлены образцы майоликовых изделий, которые прошли угильный обжиг при температуре 880°C в производственных условиях. Установлена возможность использования суглинков при производстве майоликовых

изделий, при этом шликер разработанной рецептуры обеспечивает ускорение времени сушки керамического черепка, а образцы не подвержены деформации и усадке после формования и политого обжига.

При разработке составов масс для получения керамического гранита в качестве базового использовался производственный состав сырьевой композиции, включающий сочетание огнеупорных глин марок ДНПК и Керамик-Веско (Украина), суммарное содержание которых составляло 58%, полевой шпат Вишневогорского месторождения (Россия) и кварцевый песок (Гомельская обл., Республика Беларусь). В этом составе производилась эквивалентная замена глины Керамик-Веско на глину тугоплавкую месторождения «Туровское», которая играет идентичную роль при спекании и формировании структуры керамического черепка, от 2.5 до 20.0% с шагом варьирования 2.5%.

Лабораторные образцы плиток изготавливались по схеме: совместный мокрый помол компонентов массы – обезвоживание шликера – получение пресс-порошка – полусухое двухступенчатое прессование – однократный обжиг при температуре 1200°C.

Полученные образцы характеризовались плотной однородной структурой, практически идентичной структуре классического керамогранита при использовании огнеупорных высококачественных импортных глин. Показатели водопоглощения образцов составляют 0.06-1.2%, значения механической прочности при изгибе – 48.2-50.5 МПа. На рис.2 приведена зависимость водопоглощения и механической прочности образцов от содержания тугоплавкой глины, вводимой взамен огнеупорной глины марки Керамик-Веско, в составе керамических масс.

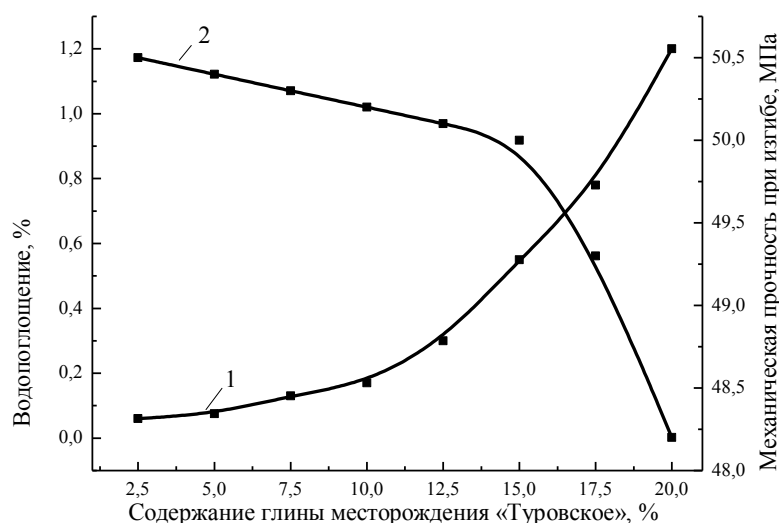


Рис.2. Зависимость водопоглощения (1) и механической прочности (2) образцов от содержания глины месторождения «Туровское» в составе керамической массы

Анализ данных, приведенных на рис. 2, позволил установить, что введение в массы более 15% каолинито-монтмориллонитовой тугоплавкой глины несколько ухудшает процесс спекания композиций, что приводит к росту водопоглощения (0.55-1.2%), значения которого не отвечают требованиям стандарта, и снижению механической прочности готовых изделий (50.0-48.2 МПа).

Рентгенофазовым анализом установлено, что опытные образцы керамического гранита в качестве основной кристаллической фазы содержат муллит и кварц. Выявлено, что при содержании местной тугоплавкой глины свыше 15% происходит кристаллизация кристобалита, основное количество которого выделяется из аморфного кремнезема, образовавшегося в результате разрушения кристаллической решетки глинистых минералов, а также за счет свободного кварца, содержащегося в глинах, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик готовой продукции.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность использования местной тугоплавкой глины месторождения «Туровское» в количестве 10-15% при производстве керамического гранита, при этом полученные изделия характеризуются требуемыми показателями физико-химических и декоративно-эстетических характеристик. Важным показателем при этом является вклад в решение актуальных вопросов импортозамещения и расширения минерально-сырьевой базы керамической промышленности Республики Беларусь, а также снижения себестоимости продукции за счет применения отечественного глинистого сырья.

## Литература

1. Августиник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат. 1975. 591 с.
2. Уорелл У. Глины и керамическое сырье / пер. с англ. П.П. Смолина; под ред. В.П. Петрова. М.: Мир. 1978. С. 56-57.
3. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 3-7.
4. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Базальтовые и гранитоидные породы как компоненты керамических масс для плиток внутренней облицовки стен // Стекло и керамика. 2012. № 8. С. 17-22.

### *Сведения об авторах*

**Левицкий Иван Адамович,**

д.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, levitskii@belstu.by

**Баранцева Светлана Евгеньевна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, svetbar@tut.by

**Позняк Анна Ивановна,**

к.т.н., Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Республика Беларусь, poznyak\_a@inbox.ru

**Levitskii Ivan Adamovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, levitskii@belstu.by

**Barantseva Svetlana Evgenievna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, svetbar@tut.by

**Poznyak Anna Ivanovna,**

PhD (Engineering), Belarussian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, poznyak\_a@inbox.ru

УДК 536.7 +556.114.6.027(470.21)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА**

**С.И. Мазухина<sup>1</sup>, С.В. Дрогобужская<sup>2</sup>, С.В. Иванов<sup>1</sup>, А.В. Гудков<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.Н.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

<sup>3</sup>*Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

Представлены результаты физико-химического моделирования (ПК «Селектор») химического состава подземных вод и данные по содержанию изотопов водорода ( $\delta^2\text{H}$ , ‰) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ , ‰) в этих же скважинах, используемых жителями гг. Кировска и Апатиты для питья. Результаты указывают, что подземные воды «23 км, Столовая» и «Женский монастырь» являются антропогенно-измененными водами; питание родника «9-й км, дорога Апатиты – Кировск» – комплексное за счет инфильтрации атмосферных осадков и подтока из трещинно-жильных зон разломов.

### **Ключевые слова:**

*природные воды, поверхностные и подземные воды, физико-химическое моделирование, Хибинский массив, ПК «Селектор».*

## **IDENTIFICATION OF MIGRATION FORMS OF ELEMENTS IN SURFACE AND GROUND WATERS OF THE Khibiny MASSIF**

**S.I. Mazukhina <sup>1</sup>, S.V. Drogobuzhskaya <sup>2</sup>, S.V. Ivanov <sup>1</sup>, A.V. Gudkov <sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>2</sup>*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>3</sup>*Geological Institute of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### **Abstract**

We presented the results of physical-chemical modeling (Selector software package) of the groundwater chemical composition and the data on contents of hydrogen ( $\delta^2\text{H}$ , ‰) and oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ , ‰) isotopes in the same boreholes used by residents of Apatity and Kirvsk for drinking. The results indicate that the ground waters of «23km, Canteen» and «Nunnery» are anthropogenically changed waters; feeding of the spring «9 km of road Apatity – Kirvsk» is complex due to infiltration of precipitation and inflow of fracture-vein rift zones.

### **Keywords:**

*natural waters, surface and ground waters, physical-chemical modeling, the Khibiny Massif, Selector software package.*

Проблема формирования химического состава вод и идентификации вод различного происхождения и состава в смесях является фундаментальной в геологии, гидрогеологии и экологии. Более того, проблема имеет важный прикладной аспект: воды необходимы для жизнеобеспечения и хозяйственной деятельности человека.



В связи с этим анализ современного состояния, ресурсов и качества подземных вод, а также их изменения в результате антропогенного воздействия и быстрых климатических изменений представляется особенно актуальным [1]. С освоением Севера началось и загрязнение природных вод. Среди населения городов Кировска и Апатиты особой популярностью пользуются родники, расположенные на 9-м км дороги Апатиты – Кировск («9-й км») и 23-м км («Столовая» и «Женский монастырь»). В данной работе представлены результаты мониторинга, моделирования ионного состава подземных вод и исследования особенностей питания этих подземных источников. Это стало возможным в результате решения следующих задач: выяснения природы взаимодействия поверхностных и подземных вод Хибинского массива в рамках единой системы «вода – порода – атмосфера» (ПК «Селектор») и определения изотопного состава воды ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ). Изучение условий формирования природных вод в пределах Хибинского массива в рамках системы «вода – порода» с помощью физико-химического моделирования (ПК «Селектор») [2] установило причину некондиционности подземных вод Хибинского массива. Было показано, что время и температура оказывают основной вклад в изменение окислительно-восстановительных условий, которые способствуют содообразованию и связанным с этим резким всплеском концентраций  $\text{HCO}_3^-$ , фтора и алюминия. [3].

В таблице представлены химические анализы подземных источников (2015 г.) и результаты моделирования (ПК «Селектор») [2]. Отбор «9-й км Апатиты – Кировск» проведен в начале сентября 2010 г., апреле 2012, 2014 и 2015 гг. Воды из скважин на «23-м км» исследовались в 2014 и 2015 гг. Анализ представленных данных с результатами мониторинга и моделирования формирования природных вод в пределах Хибинского массива [3, 4] указывает:

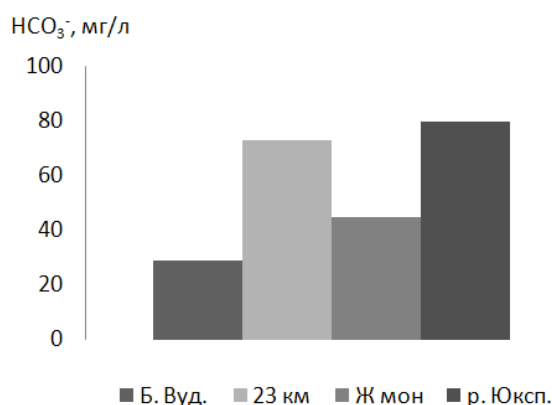
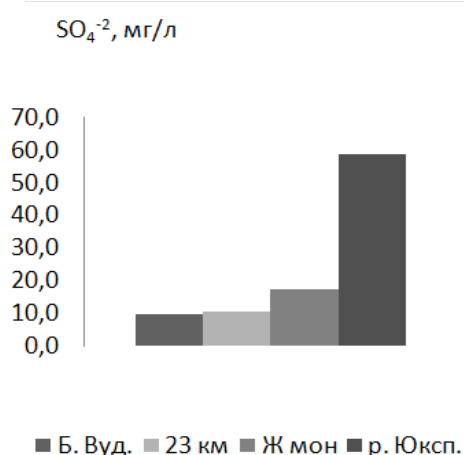
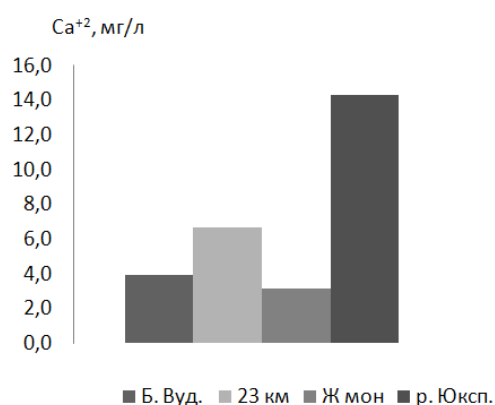
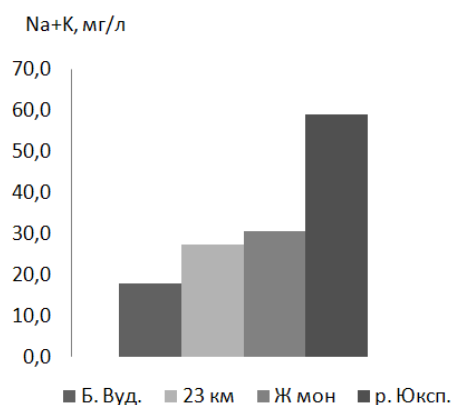
1. Подземные источники отличаются высокими концентрациями натрия, кальция, калия и  $\text{HCO}_3^-$ , что может указывать или на очень большие глубины или на влияние антропогенных вод. Но воды с больших глубин не содержат кислорода, а расчеты показывают его присутствие в скважинах. Сравнение результатов мониторинга по годам показало большую вариабельность значений концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , К и Са в водах «23-й км», особенно, возле «Столовой». Близость концентраций основных катионов и анионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) с водами озера Большой Вудъявр и реки Юкспорйок [5] и высокие концентрации  $\text{NO}_3^-$  свидетельствуют о влиянии антропогенно-измененных поверхностных вод на химический состав вод указанных скважин (рис.). В Геологическом институте в 2012-2015 гг. проводились исследования по содержанию изотопов водорода ( $\delta^2\text{H}$ , ‰) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ , ‰) в скважинах в районе «23-го км» возле «Столовой», «Женского монастыря» и источника «9-й км Апатиты – Кировск». Также исследовались метеорные воды (снег, дождь) в разные сезоны (весенний, осенний, летний и зимний) и воды открытых водоемов и тающих снежников, находящихся в районах скважин. Установлено, что сезонные изменения изотопов кислорода и водорода в скважинах и открытых водоемах меняются аналогичным образом. Их сезонная корреляция не отличается от сезонной корреляции поверхностных вод.

2. Химический состав родника «9-й км» более устойчив (менее вариабельный). Это указывает на комплексность питания – за счет инфильтрации атмосферных осадков и подтока из трещинно-жильных зон разломов, что соответствует результатам В.Н. Ананьева [6] и исследованию изотопов [7].

Результаты моделирования ионного состава вод из скважин (концентрация, мг/л), 2015 г.

Параметр	23-й км, «Столовая»	«Женский монастырь», скв. 1	«Женский монастырь» скв. 2	«9-й км Апатиты – Кировск»
1	2	3	4	5
$T^\circ\text{C}$	16.1	14.4	14.4	15.5
$P$ , бар	1	1	1	1
$Eh$ , В	0.79242	0.713781	0.73662	0.805
pH	7.20557	8.72729	8.31149	7.08841
Al	$7.00 \cdot 10^{-3}$	0.148	$1.90 \cdot 10^{-2}$	<0.001
$\text{AlO}_2^-$	$6.45 \cdot 10^{-3}$	0.167	$2.12 \cdot 10^{-2}$	-
$\text{HAlO}_2$	$1.79 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-4}$	-
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$5.43 \cdot 10^{-6}$	$5.31 \cdot 10^{-9}$	$1.18 \cdot 10^{-8}$	-
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$4.08 \cdot 10^{-6}$	$3.52 \cdot 10^{-6}$	-
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-4}$	-
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$9.38 \cdot 10^{-3}$	0.248	$3.15 \cdot 10^{-2}$	-
$\text{Ca}^{2+}$	11.1	5.46	8.01	10.7
$\text{CaOH}^+$	$1.32 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$9.44 \cdot 10^{-6}$
$\text{CaCO}_3$	$2.87 \cdot 10^{-2}$	0.404	0.246	$1.69 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$	0.306	0.140	0.221	0.239
$\text{CaHSiO}_3^+$	$9.61 \cdot 10^{-5}$	$8.86 \cdot 10^{-4}$	$7.77 \cdot 10^{-4}$	$5.16 \cdot 10^{-5}$
$\text{CaCl}^+$	$6.96 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$6.23 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaSO}_4$	1.35	0.360	0.454	0.618
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4.25 \cdot 10^{-3}$	$9.29 \cdot 10^{-3}$	$9.88 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$

1	2	3	4	5
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.04·10 <sup>-4</sup>	2.03·10 <sup>-2</sup>	8.24·10 <sup>-3</sup>	5.73·10 <sup>-6</sup>
FeOH <sup>2+</sup>	3.11·10 <sup>-6</sup>	8.00·10 <sup>-9</sup>	5.67·10 <sup>-8</sup>	1.42·10 <sup>-7</sup>
FeO <sup>+</sup>	1.01·10 <sup>-2</sup>	7.71·10 <sup>-4</sup>	2.13·10 <sup>-3</sup>	3.52·10 <sup>-4</sup>
HFeO <sub>2</sub>	4.10·10 <sup>-2</sup>	9.08·10 <sup>-2</sup>	9.66·10 <sup>-2</sup>	1.06·10 <sup>-3</sup>
FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.01·10 <sup>-4</sup>	6.83·10 <sup>-3</sup>	2.77·10 <sup>-3</sup>	1.92·10 <sup>-6</sup>
Cu	1.00·10 <sup>-3</sup>	2.00·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-3</sup>	–
Cu <sup>2+</sup>	9.09·10 <sup>-4</sup>	5.04·10 <sup>-4</sup>	4.65·10 <sup>-4</sup>	–
CuOH <sup>+</sup>	1.15·10 <sup>-4</sup>	1.89·10 <sup>-3</sup>	6.78·10 <sup>-4</sup>	–
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.40·10 <sup>-10</sup>	3.15·10 <sup>-6</sup>	1.79·10 <sup>-7</sup>	–
CuCl <sup>+</sup>	2.49·10 <sup>-7</sup>	8.75·10 <sup>-8</sup>	7.79·10 <sup>-8</sup>	–
K <sup>+</sup>	8.94	7.47	9.12	5.79
KCl	2.90·10 <sup>-6</sup>	1.47·10 <sup>-6</sup>	1.72·10 <sup>-6</sup>	1.69·10 <sup>-6</sup>
KOH	3.32·10 <sup>-7</sup>	7.80·10 <sup>-6</sup>	3.69·10 <sup>-6</sup>	1.57·10 <sup>-7</sup>
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.54·10 <sup>-2</sup>	3.50·10 <sup>-2</sup>	3.59·10 <sup>-2</sup>	2.20·10 <sup>-2</sup>
Mg	1.02	0.533	0.695	1.70
Mg <sup>2+</sup>	0.960	0.507	0.669	1.65
MgOH <sup>+</sup>	2.31·10 <sup>-3</sup>	3.46·10 <sup>-4</sup>	1.78·10 <sup>-4</sup>	2.93·10 <sup>-3</sup>
MgCO <sub>3</sub>	1.68·10 <sup>-3</sup>	2.59·10 <sup>-2</sup>	1.41·10 <sup>-2</sup>	1.78·10 <sup>-3</sup>
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	3.56·10 <sup>-2</sup>	1.75·10 <sup>-2</sup>	2.49·10 <sup>-2</sup>	4.90·10 <sup>-2</sup>
MgCl <sup>+</sup>	1.21·10 <sup>-4</sup>	4.07·10 <sup>-5</sup>	5.18·10 <sup>-5</sup>	1.55·10 <sup>-4</sup>
MgSO <sub>4</sub>	2.22·10 <sup>-1</sup>	6.36·10 <sup>-2</sup>	7.16·10 <sup>-2</sup>	1.81·10 <sup>-1</sup>
MgHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.23·10 <sup>-3</sup>	2.23·10 <sup>-4</sup>	1.80·10 <sup>-4</sup>	2.14·10 <sup>-3</sup>
Mn	1.00·10 <sup>-3</sup>	2.00·10 <sup>-3</sup>	2.00·10 <sup>-3</sup>	<0.001
Mn <sup>2+</sup>	9.79·10 <sup>-4</sup>	1.97·10 <sup>-3</sup>	1.98·10 <sup>-3</sup>	–
MnOH <sup>+</sup>	2.16·10 <sup>-7</sup>	1.23·10 <sup>-3</sup>	4.84·10 <sup>-6</sup>	–
MnSO <sub>4</sub>	5.76·10 <sup>-3</sup>	6.24·10 <sup>-3</sup>	5.38·10 <sup>-3</sup>	–
MnCl <sup>+</sup>	6.58·10 <sup>-8</sup>	8.05·10 <sup>-8</sup>	7.80·10 <sup>-8</sup>	–
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4.42·10 <sup>-2</sup>	1.35	0.539	2.50·10 <sup>-2</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67.2	63.4	66.8	52.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.0	5.90	4.60	3.40
Na <sup>+</sup>	28.8	26.6	20.6	11.0
NaOH	2.43·10 <sup>-6</sup>	6.48·10 <sup>-3</sup>	1.94·10 <sup>-3</sup>	6.87·10 <sup>-7</sup>
NaAlO <sub>2</sub>	1.73·10 <sup>-6</sup>	4.01·10 <sup>-3</sup>	3.97·10 <sup>-6</sup>	–
NaCl	8.63·10 <sup>-4</sup>	5.04·10 <sup>-4</sup>	3.72·10 <sup>-4</sup>	3.00·10 <sup>-4</sup>
NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.235	0.120	7.81·10 <sup>-2</sup>	4.03·10 <sup>-2</sup>
NaHSiO <sub>3</sub>	3.49·10 <sup>-3</sup>	6.46·10 <sup>-2</sup>	3.09·10 <sup>-2</sup>	7.38·10 <sup>-4</sup>
CO <sub>2</sub>	7.34	0.214	0.592	7.63
O <sub>2</sub>	1.20	2.87	2.51	2.98
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.54·10 <sup>-4</sup>	2.47·10 <sup>-6</sup>	5.40·10 <sup>-6</sup>	8.75·10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35.6	20.1	16.5	15.4
SiO <sub>2</sub>	5.62	3.32	5.32	3.99
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.54·10 <sup>-2</sup>	0.483	0.296	1.35·10 <sup>-2</sup>
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	19.2	11.7	18.8	13.8
Sr <sup>2+</sup>	6.51·10 <sup>-2</sup>	1.66·10 <sup>-2</sup>	2.75·10 <sup>-2</sup>	4.95·10 <sup>-3</sup>
SrOH <sup>+</sup>	2.06·10 <sup>-8</sup>	1.41·10 <sup>-7</sup>	9.13·10 <sup>-8</sup>	1.16·10 <sup>-9</sup>
SrCO <sub>3</sub>	3.78·10 <sup>-3</sup>	2.75·10 <sup>-4</sup>	1.89·10 <sup>-4</sup>	1.76·10 <sup>-6</sup>
SrHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.45·10 <sup>-3</sup>	3.30·10 <sup>-4</sup>	5.89·10 <sup>-4</sup>	8.84·10 <sup>-3</sup>
SrCl <sup>+</sup>	3.34·10 <sup>-6</sup>	5.33·10 <sup>-7</sup>	8.52·10 <sup>-7</sup>	2.37·10 <sup>-7</sup>
Zn	4.00·10 <sup>-3</sup>	4.00·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-3</sup>	<0.001
Zn <sup>2+</sup>	3.69·10 <sup>-3</sup>	1.19·10 <sup>-3</sup>	5.24·10 <sup>-4</sup>	–
ZnCl <sup>+</sup>	3.74·10 <sup>-7</sup>	6.88·10 <sup>-8</sup>	2.94·10 <sup>-8</sup>	–
ZnOH <sup>+</sup>	3.89·10 <sup>-4</sup>	3.46·10 <sup>-3</sup>	5.94·10 <sup>-4</sup>	–
ZnO	3.04·10 <sup>-7</sup>	8.14·10 <sup>-3</sup>	5.44·10 <sup>-6</sup>	–
HZnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.69·10 <sup>-10</sup>	6.10·10 <sup>-6</sup>	1.67·10 <sup>-7</sup>	–
Cl <sup>-</sup>	2.80	1.80	1.70	2.50
Pb	1.00·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-3</sup>	1.00·10 <sup>-3</sup>	<0.001
Pb <sup>2+</sup>	9.21·10 <sup>-3</sup>	3.02·10 <sup>-6</sup>	7.75·10 <sup>-6</sup>	–
PbCl <sup>+</sup>	1.97·10 <sup>-7</sup>	4.10·10 <sup>-9</sup>	1.01·10 <sup>-8</sup>	–
PbOH <sup>+</sup>	9.82·10 <sup>-4</sup>	1.08·10 <sup>-3</sup>	1.07·10 <sup>-3</sup>	–
PbO	8.56·10 <sup>-8</sup>	2.42·10 <sup>-6</sup>	9.34·10 <sup>-7</sup>	–



Сопоставление результатов мониторинга (оз.Б. Вудъявр, р.Юкспорйок 1993-1997 гг, сред. зн.) с результатами мониторинга подземных вод 2014 г. (23-й км, «Женский монастырь», скв.1), мг/л

### Литература

1. Тритий–гелий-3 метод и его применение для датирования подземных вод (на примере Кировского горнопромышленного района, Мурманская область) / А.В. Гудков, И.Л. Каменский, Г.С. Мелихова, В.И. Скиба, И.В. Токарев, И.Н. Толстихин // Геохимия. 2014. № 5. С. 1-8.
2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 287 с.
3. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива / В.Т. Калинин, С.И. Мазухина, В.В. Максимова, В.А. Маслобоев, К.В. Чудненко // ДАН. 2014. Т. 458, № 5. С. 551-554.
4. Мазухина С.И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: КНЦ РАН, 2012. 173 с.
5. Отчет о результатах разведки подземных вод для водоснабжения г. Кировска Мурманской области за 1991-1998 гг. (с подсчетом запасов по 01.01.1999 г.) / отв. исп. Н.А.Максимова // Фонды Комитета природных ресурсов по Мурманской области. Мурманск, 1999. № 5270.
6. Ананьев В.Н. Родники земли Кольской. Мурманск: Кн. изд-во. 2009. 144 с.
7. Гудков А.В., Мазухина С.И., Иванов С.В. Геохимическая оценка природных вод Хибинского массива // Труды XII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвященной 80-летию со дня рождения академика РАН Ф.П. Митрофанова Апатиты, 6-7 апреля 2015 г.). С. 363-365.

### Сведения об авторах

**Мазухина Светлана Ивановна,**

к.х.н., Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Mazukhina@inep.ksc.ru

**Дрогобужская Светлана Витальевна,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. В.И.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

**Иванов Станислав Викторович,**

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Etostas@mail.ru

**Гудков Антон Вячеславович,**

Геологический институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, Gantoris@rambler.ru

**Mazukhina Svetlana Ivanovna,**

PhD (Chemistry), Institute of North Industrial Ecology Problems of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Mazukhina@inep.ksc.ru

**Drogobuzhskaya Svetlana Vital'evna,**

PhD (Chemistry), Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Drogo\_sv@chemistry.kolasc.net.ru

**Ivanov Stanislav Victorovich,**

Institute of North Industrial Ecology Problems of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Etostas@mail.ru

**Gudkov Anton Vyacheslavovich,**

Geological Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, Gantoris@rambler.ru

УДК 666.3:662.998

## ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

**Н.К. Манакова, О.В. Суворова**

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

### Аннотация

Представлены результаты исследования использования кремнеземсодержащих отходов Кольского полуострова для получения теплоизоляционных гранулированного и блочного пеносиликатов. Установлена возможность получения волластонитсодержащей керамической матрицы и композиционных материалов на ее основе.

### Ключевые слова:

*микрокремнезем, керамическая матрица, гранулированный, блочный, теплоизоляционный, композиционный материал, пеносиликаты.*

## HEAT-INSULATING MATERIALS BASED ON MICROSILICA

**N.K. Manakova, O.V. Suvorova**

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

### Abstract

We present results of a study of the use of silica-containing waste on the Kola Peninsula for thermal insulation of granulated and block foam silicates. The possibility of obtaining vollstandige ceramic matrix and composite materials on its basis, has been established.

### Keywords:

*microsilica, ceramic matrix, granulated, block, heat-insulating, composite, foam silicates.*

Горнопромышленный комплекс является крупнейшим фактором неблагоприятного воздействия на природу. В горнодобывающих районах на поверхность земли выносятся значительное количество горной массы, шахтных и рудничных вод, подземных газов и пыли, что нарушает сложившееся экологическое равновесие. Для его восстановления требуются значительные материальные затраты и длительное время. Одним из перспективных направлений современных исследований, которое позволяет решать проблемы полного использования ресурсов полезных ископаемых и защиты окружающей среды от загрязнения является вовлечение в переработку техногенных отходов с получением строительных материалов [1].

При комплексной переработке апатитонелефиновых и эвдиалитовых руд на глинозем и другие материалы в качестве побочного продукта образуется большой объем отходов, содержащих кремнезем. Постановка исследований, результаты которых представлены в данной работе, обусловлена необходимостью утилизации данного техногенного образования. Приоритетным направлением в современных научных исследованиях является разработка новых технологий получения качественных материалов на основе техногенных отходов промышленности, позволяющих не только снизить себестоимость продукции, но и сберечь природные ресурсы [2-6]. В связи с этим представляло несомненный интерес изучение возможности использования кремнеземсодержащих отходов при получении эффективных теплоизоляционных строительных материалов.

Для проведения исследований использовались:

1) Технологическая проба кремнеземсодержащего продукта, полученного при переработке апатитнефелиновых руд с опытной установки “Глинозем” (ОАО “Апатит”). Продукт представляет собой тонкодисперсный порошок светло-серого цвета, в основном состоящий из аморфного кремнезема. Удельная поверхность материала, измеренная методом воздухопроницаемости, составляет  $23676 \text{ см}^2/\text{г}$ , насыпная плотность –  $287 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

2) Проба кремнеземсодержащего продукта, полученного при переработке эвдиалитовых руд и представляющего собой тонкодисперсный порошок серо-белого цвета с удельной поверхностью  $17157 \text{ см}^2/\text{г}$  (после 2-часового измельчения в барабане), насыпной плотностью  $523 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

3) Отходы обогащения апатитнефелиновых руд с удельной поверхностью  $4363 \text{ см}^2/\text{г}$ . Основным компонентом тонкодисперсных отходов является нефелин (55-65 мас. %).

4) Золошлаковая смесь Апатитской ТЭЦ с удельной поверхностью  $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , насыпной плотностью  $900 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

5) Апатит-кальцитовые карбонаты Ковдорского ГОКа с удельной поверхностью  $2923 \text{ см}^2/\text{г}$  и хвосты обогащения апатитмагнетитовых руд рудника “Железный” (г. Ковдор) с удельной поверхностью  $4012 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Ранее в ОТСМ из отходов обогащения апатит-нефелиновых руд и стекла по одностадийной технологии разработан высокоэффективный пеностекольный материал, который может быть рекомендован для утепления помещений с повышенными требованиями к температурному и влажностному режимам: подвалов, саун, бань, бассейнов, каминов, дымоходов и т.п. [7]. Технические характеристики полученного материала: плотность  $200\text{-}410 \text{ кг}/\text{м}^3$ , теплопроводность  $0.08\text{-}0.13 \text{ Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ , прочность до  $1.9 \text{ МПа}$ , водопоглощение до 3%. Сочетание свойств полученного материала позволяет быстро и самостоятельно утеплить любой объект личного хозяйства.

Основываясь на разработанных технологических подходах в рамках научных исследований по пеностеклу и используя технологию низкотемпературного синтеза стеклофазы, на основе микрокремнезема получен пористый зернистый материал, удовлетворяющий нормативным требованиям на материалы и изделия строительные теплоизоляционные (ГОСТ 16381-77). Коэффициент теплопроводности полученного материала  $0.075\text{-}0.08 \text{ Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ , плотность  $0.15\text{-}0.24 \text{ г}/\text{см}^3$ . Для увеличения прочности гранул в качестве модифицирующих добавок применялись отходы апатитнефелиновых руд и золошлаковая смесь. Гранулированный пеноматериал может быть рекомендован для использования в качестве теплоизоляционных засыпок (утеплителя чердачных перекрытий, стен, кровли) [8].

Проведены исследования по изготовлению блочных теплоизоляционных материалов из микрокремнезема. Установлены оптимальные условия и определены составы для получения пеносиликатных материалов. Технические свойства материалов: плотность  $0.3\text{-}0.5 \text{ г}/\text{см}^3$ , прочность до  $5 \text{ МПа}$ , теплопроводность  $0.09\text{-}0.107 \text{ Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ . Водопоглощение данных материалов выше, чем у пеностекла на основе отходов обогащения апатитнефелиновых руд, что затрудняет применение их для наружной теплоизоляции. Блочные пеноматериалы могут быть рекомендованы к использованию как при строительстве, так и при реконструкции промышленных и гражданских зданий для тепловой изоляции внутренних стен, кровли, чердачных перекрытий, полов.

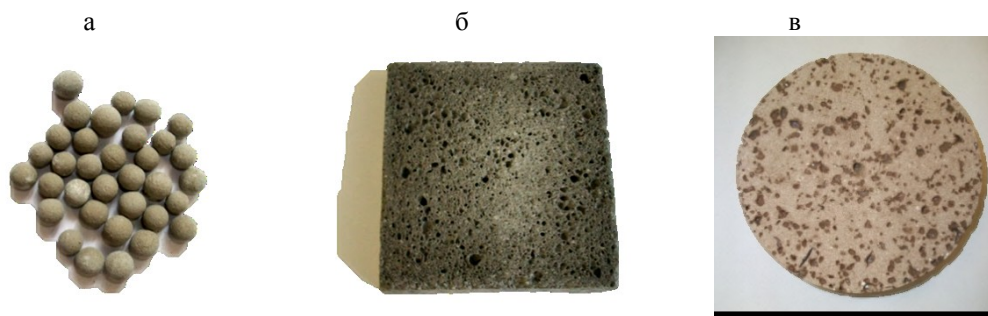
В результате проведенных исследований установлена возможность синтеза керамической волластонитсодержащей матрицы на основе кремнеземсодержащего продукта переработки апатит-нефелиновых руд. Определены составы и установлены режимы обжига керамических масс. Оптимальным является состав, мас. %: микрокремнезем – 40, апатит-нефелиновые отходы – 30, хвосты обогащения апатитмагнетитовых руд – 30. Образцы показали высокую прочность на изгиб –  $9.31 \text{ МПа}$  (при температуре обжига  $1100^\circ\text{C}$ ) и  $32.65 \text{ МПа}$  (при температуре обжига  $1150^\circ\text{C}$ ), прочность на сжатие  $55 \text{ МПа}$ , водопоглощение 9.18% (температура обжига  $1150^\circ\text{C}$ ). По полученным характеристикам материал соответствует требованиям ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» и ГОСТ 13996-93 «Плитки керамические фасадные и ковры из них. Технические условия». Морозостойкость материала, обожженного при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , соответствует марке F50.

Введение в составы масс глины и глиноподобных отходов обогащения медно-никелевых руд приводит к улучшению спекаемости керамических масс и, соответственно, к улучшению технических характеристик образцов. Наблюдается увеличение прочности до  $70 \text{ МПа}$ , морозостойкости – до 50 циклов и снижение водопоглощения до значений, удовлетворяющих нормативным требованиям на кирпич и камни керамические.

На основе волластонитсодержащей силикатной матрицы и наполнителя из кремнеземсодержащего сырья получены композиционные материалы. Перспективными являются составы, мас. %: микрокремнезем 40-42.5, отходы обогащения руд 60-57.5, наполнитель 15-20 (сверх 100%) [9]. Увеличение количества пористого наполнителя в составе композита приводит к снижению его прочностных характеристик. Для высокопористых систем на основе микрокремнезема в результате преобладания в структуре материала открытых сообщающихся пор характерны повышенные значения водопоглощения. Улучшение технических свойств композитов возможно за счет оптимизации структуры и свойств наполнителя. С учетом того, что одним из важнейших факторов, определяющих свойства материала, является технологический режим получения, были проведены исследования зависимости технических характеристик гранулированного наполнителя от температуры и времени термообработки. Проведен дополнительный кратковременный обжиг гранул при более высоких температурах, приводящий к их поверхностному оплавлению, способствующему упрочнению и снижению водопоглощения образцов в результате изменения структуры. Повышение термообработки позволило в 2-3 раза увеличить прочность материала и в 2 раза – водоустойчивость. Кроме того, одним из самых эффективных методов придания водостойких свойств материалам, используемым при строительстве, является

гидрофобизация. После обработки пеносиликатов гидрофобизатором на основе органосилоксанов водопоглощение снизилось в 2 раза без ухудшения основных технических свойств.

Разработанные материалы из кремнеземсодержащего сырья Мурманской области представлены на рисунке.



*Теплоизоляционные изделия на основе кремнеземсодержащего сырья:*

*а) гранулированный материал; б) блочный материал; в) композит с наполнителем из микрокремнезема*

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения строительных теплоизоляционных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов горнопромышленных предприятий Кольского полуострова.

#### **Литература**

1. Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. Апатиты, 1998. 125 с.
2. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // Строительные ведомости. 2006. № 2(32). С. 19-21.
3. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 58-60.
4. Кетов А.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22-24.
5. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой // Строительные материалы. 2004. № 11. С. 8-9.
6. Кудяков А.И., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема // Строительные материалы. 2004. № 11. С. 12.
7. Пат. 2246457 Рос. Федеарция, МПК7 С03С11/00. Шихта для получения пеностеклового облицовочного материала / Калинин В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В., Макаров Д.В., Кулькова Н.М.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН. № 2003118339/03; заявл. 17.06.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5.
8. МанакOVA Н.К. Суворова О.В. Теплоизоляционный материал на основе кремнеземсодержащих отходов переработки рудного сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 2012. Т. 85, № 11. С. 1741-1745.
9. Суворова О.В., Мотина А.В., МанакOVA Н.К. Теплоизоляционные материалы из кремнеземсодержащего сырья // Вестник МГТУ. Т. 18, № 1. 2015. С. 149-155.

#### **Сведения об авторах**

##### **МанакOVA Надежда Кимовна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, manakova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Суворова Ольга Васильевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, suvorova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Manakova Nadezhda Kimovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, manakova@chemy.kolasc.net.ru

##### **Suvorova Olga Vasilievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, suvorova@chemy.kolasc.net.ru

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Н.К. Манакова***Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия***Аннотация**

Установлены оптимальные составы и технологические параметры получения эффективных пористых материалов на основе кремнеземсодержащих отходов эвдиалитовых руд. Материалы могут быть рекомендованы к использованию как теплоизоляционные.

**Ключевые слова:**

*кремнеземсодержащие отходы, блочные, теплоизоляционные материалы, пеносиликаты.*

**OPTIMIZING THE PROCESS PARAMETERS IN PRODUCING OF FOAM SILICATE MATERIALS****N.K. Manakova***I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia***Abstract**

Optimal compositions and process parameters of obtaining effective porous materials based on silica-containing eudialyte ore dressing wastes have been established. The materials can be recommended for use as heat insulators.

**Key words:**

*silica-containing waste, block heat-insulating materials, foam silicates.*

Получение материалов для строительной индустрии из отходов обогащения руд, вскрышных пород и побочных продуктов предприятий горнопромышленного комплекса – актуальная задача комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов Кольского полуострова. Пеностекло – один из наиболее эффективных строительных теплоизоляционных материалов, имеющий уникальный набор свойств. Закрытая пористость и неорганический состав пеностекла обуславливают уникальное сочетание физико-механических и теплофизических свойств: оно не горит, непроницаемо для воды, не подлежит коррозии, морозоустойчиво и может применяться одновременно для гидро-, звуко- и теплоизоляции зданий и сооружений [1, 2]. Пеносиликатные материалы схожи с пеностеклом по свойствам и внешнему виду, однако имеют существенный недостаток – высокие показатели водопоглощения, которые снижают дополнительной обработкой готового изделия [3].

Для изготовления пеносиликатов использовали, мас. %: кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд 86-95, отходы обогащения апатитонелефиновой руды (АНХ) 5-20, гидроксид натрия 5-20 (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), измельченный пеносиликат 10-30%. После измельчения и перемешивания микрокремнезема и апатитонелефиновых хвостов готовилась суспензия с добавлением водного раствора гидроксида натрия. Пластичную массу помещали в керамическую форму. Использовались несколько методик предварительной обработки сырьевых образцов: 1) сушка на воздухе в течение 24 ч; 2) гидротермальная обработка суспензии при температуре 90°C в течение 0.5-5 ч с последующей сушкой при комнатной температуре; 3) в ряде случаев образцы обжигали сразу после формования. Обжиг материала проводили при температурах от 550 до 850°C в течение 10-35 мин. Применяли одноступенчатый и двухступенчатый обжиг. Для фиксации структуры изделие подвергали вначале быстрому охлаждению на 100-150°C, а затем осуществляли отжиг, необходимый для снятия остаточных напряжений [4].

С целью установления оптимальных условий получения пеносиликатов проводились исследования взаимосвязи плотности образцов с количеством добавляемой щелочи (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и температурой вспучивания для составов с различной крупностью АНХ.

Двухступенчатая технология получения пеносиликатного материала заключалась в следующем: из кремнеземсодержащего продукта, апатитонелефиновых отходов, раствора гидроксида натрия готовили шихту. Вспучивание проводили при подобранной опытным путем температуре 650°C. Остужали, размалывали в железной ступке, пропускали через сито 0.5-1 мм, закладывали в керамическую форму. Второй обжиг вели при температуре 750, 800, 850°C в течение 5, 10, 15, 20 мин. Результаты исследования зависимости плотности и прочности от температуры и времени второго обжига представлены на рис.1, 2.

Для упрощения и удешевления технологии разработки пеносиликатов проводились исследования по изучению влияния предварительной подготовки сырьевых образцов на технические характеристики материалов. Подбирались режимы их получения, включающие в себя наименьшее количество этапов предварительной и высокотемпературной обработки (одноступенчатый обжиг).

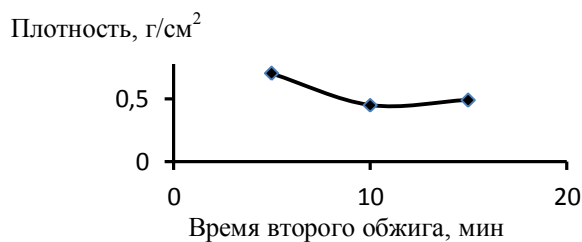
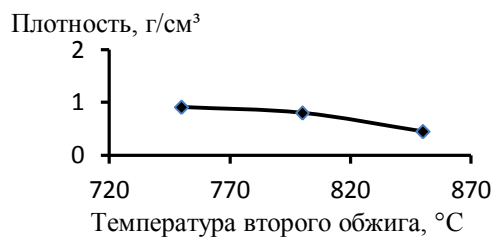


Рис.1. Зависимость плотности образцов от температуры обжига второй ступени

Рис.2. Зависимость плотности образцов от времени обжига второй ступени

Проведенное изучение влияния обжига на свойства пеносиликатного материала позволило выявить оптимальное время обжига первой и второй ступеней – 10 мин. При двухступенчатой обработке при 650 и 800°C получены пеносиликаты с плотностью до 0,5 г/см<sup>3</sup> и прочностью до 5 МПа.

Исследования зависимости плотности материалов от количества щелочи показали, что меньшим значением плотности и, соответственно, лучшими теплоизолирующими свойствами обладают образцы с содержанием гидроксида натрия (в пересчете на Na<sub>2</sub>O) 17% (рис.3). Введение большего количества щелочи нецелесообразно по причине укрупнения газовых пузырьков и образования неравномерной крупнопористой структуры пеноматериалов, приводящей к снижению прочностных характеристик изделий.

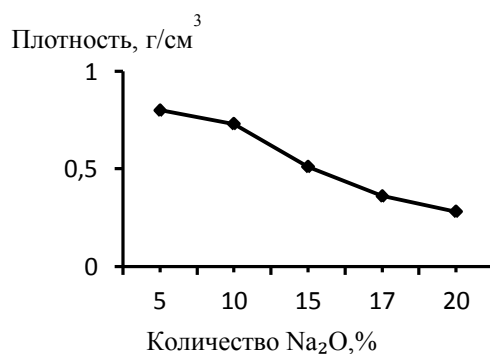


Рис.3. Зависимость плотности от количества добавляемого гидроксида натрия

Оптимальная температура одноступенчатого обжига 650°C, время выдержки 30 мин.

Известно [5], что равновесие жидкостекольной композиции при взаимодействии с большинством гетерогенных и гомогенных неорганических веществ нарушается. Активные добавки позволяют интенсифицировать поликонденсацию жидкосиликатных связующих и придавать продуктам твердения новые свойства. Одним из путей регулирования свойств жидкого стекла является его модифицирование путем введения добавок [6].

Проведенные исследования по изучению влияния модифицирующих добавок на технологические свойства пеносиликатов показали, что введение в состав силикатных композиций апатитонефелиновых отходов в качестве добавки и применение предварительной сушки при 90°C приводят к увеличению механической прочности образцов до 4,2 МПа с одновременным незначительным ростом плотности (рис.4). Аналогичное действие оказывает добавка измельченного пеносиликатного материала (рис.5).

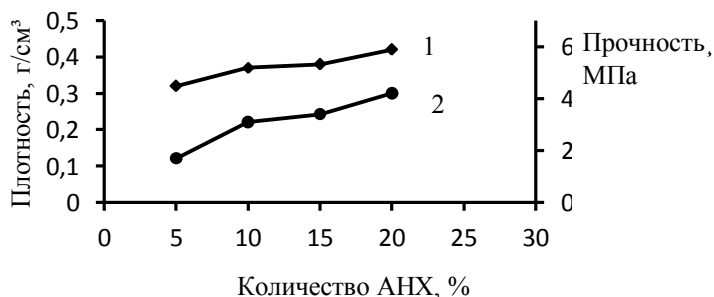


Рис.4. Влияние содержания апатитонефелиновых отходов на плотность (1) и прочность при сжатии пеносиликатов (2)

Пеносиликаты, полученные с добавлением АНХ более крупной фракции, имеют большую пористость по сравнению с пеносиликатами, полученными с добавлением дополнительно измельченных апатитонефелиновых отходов. По-видимому, это связано с тем, что более крупные частицы АНХ (фр. -1 мм) служат своеобразным каркасом для формирования структуры пеносиликата, а более мелкие частицы добавки (фр. -0,05 мм) вступают в реакцию с гидроксидом натрия [7].



Фрактографические исследования пеносиликатных материалов показывают, что материал характеризуется развитой пористой структурой с микронными порами в стенках макропор. Ограждающие стенки пор пеносиликата густо пронизаны микроотверстиями (рис.6а). Повышение прочностных характеристик обеспечивается за счет того, что стенки пор не разрываются до конца, а пронизаны микроотверстиями. Псевдооткрытая пористость обеспечивает прочность при сжатии, сравнимую с обычным пеностеклом. Внутренняя поверхность пор вся покрыта кристаллами новообразований (рис.6б). Рентгенографический анализ позволяет судить о практически аморфном состоянии системы при наличии небольшого количества кристаллической фазы (ферросилит магниевый, тридимит).

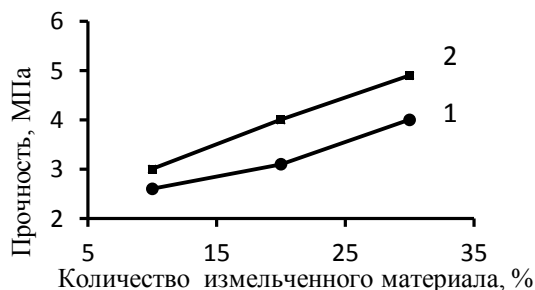


Рис.5. Зависимость прочности образцов от количества измельченного материала:  
1 – без сушки; 2 – с сушкой при температуре 90°C

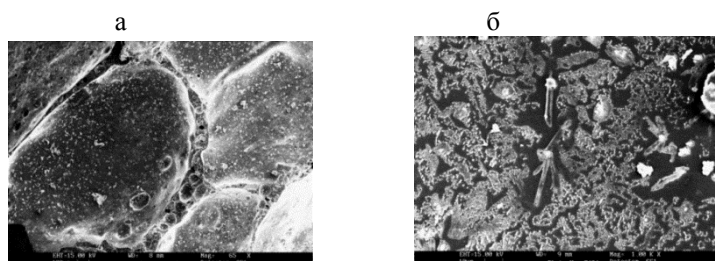


Рис.6. Микрофотография пеносиликатного материала

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность и способы получения блочных пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов переработки эвдиалитовых руд. Управление составом путем введения модифицирующих добавок позволяет получить материалы с заданной структурой и свойствами. При оптимальных условиях получены пеносиликаты с достаточно низкой плотностью 0.3-0.5 г/см<sup>3</sup>, высокой прочностью до 5 Мпа, теплопроводностью 0.09-0.107 Вт/м<sup>2</sup>·К. Блочные материалы могут быть рекомендованы к использованию при строительстве и реконструкции промышленных и гражданских зданий для тепловой изоляции внутренних стен, кровли, чердачных перекрытий, полов зданий и сооружений.

### Литература

1. Казанцева Л.К., Стороженко Г.И. Особые свойства пеностекла из природного сырья // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 34-38.
2. Спиридонов Ю.А., Орлова Л.А. Проблемы получения пеностекла // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 10-11.
3. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой // Строительные материалы. 2004. № 11. С. 8-9.
4. Моделирование структуры теплоизоляционного пеностекла / А.И. Шугов, Л.И. Яшуркаева, С.В. Алексеев, Т.В. Яшуркаев // Стекло и керамика. 2007. № 11. С. 22-23.
5. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 с.
6. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С.Н. Леонович, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, С.А. Карпушенков // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84-86.
7. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 10. С. 44-46.

### Сведения об авторе

#### Манакова Надежда Кимовна,

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, manakova@chemy.kolasc.net.ru.

#### Manakova Nadezhda Kimovna,

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, manakova@chemy.kolasc.net.ru

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВАРКИ СТЕКЛА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УПЛОТНЕНИЯ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

*Р.Г. Мелконян<sup>1</sup>, О.В. Суворова<sup>2</sup>, Д.В. Макаров<sup>3</sup>, И.С. Кожина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Московский государственный горный университет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

<sup>3</sup>*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

### Аннотация

На примере использования техногенных отходов для получения черного и декоративного стекол показана возможность интенсификации процесса стекловарения за счет уплотнения шихты. Определены технологические характеристики уплотнения: влажность, удельное давление прессования. Представлены результаты исследований стадий варки стекла из сыпучей и уплотненной шихт. Показано, что в результате повышенной химической активности использование уплотнения шихты кварц-пегматит-карбонатного состава приводит к температурному опережению протекания физико-химических процессов при варке стекла в среднем на 100°C. На стадии осветления стекломассы за счет уплотнения шихты методом прессования удается сократить время изотермической выдержки на 40-50%.

### Ключевые слова:

*стекляная шихта, уплотнение, гранулирование, таблетирование, стекловарение, силикатообразование, стеклообразование, осветление.*

## BY-PRODUCT BATCH COMPACTION IN ENHANCING THE GLASS MELTING PROCESS USING TECHNOGENIC RAW MATERIALS

*R.G. Melkonyan<sup>1</sup>, O.V. Suvorova<sup>2</sup>, D.V. Makarov<sup>3</sup>, I.S. Kozhina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Moscow State Mining University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Industrial Ecology of the North of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### Abstract

Glass melting enhancement via batch compaction has been tested in black and decorative glass production from by-products. The compaction process parameters, such as humidity and specific molding pressure, have been determined. Findings on glass melting from loose and molded batches at different stages are presented. It has been shown that boosting of the chemical activity in molded batch of the quartz-pegmatite-carbonate composition brings about a 100°C temperature advancement of the physical-chemical processes during the glass melting. At the refining stage, using the batch compaction method has allowed to diminish the time of isothermal exposure by 40-50%.

### Keywords:

*glass charge, compacting, granulation, pelletizing, glass cooking, silicate formation, glass formation, fining.*

Известно, что процесс приготовления стекольной шихты является определяющим при производстве высококачественных стеклоизделий. Применение сыпучей шихты на производстве приводит к запыленности цехов, ухудшению условий труда, значительному завышению расхода сырьевых материалов при ее составлении. Кроме того, загрузка такой шихты в печь увеличивает потерю легколетучих компонентов и их выброс в атмосферу, ухудшая экологическую обстановку на территории предприятия и близлежащих районов, а также уменьшает срок службы стекловаренных печей [1-3].

Многие из этих проблем решаются применением уплотнения стекольной шихты и ее использованием в виде гранул, брикетов, таблеток и др. Уплотненная шихта не имеет недостатков сыпучей. Однако мнения специалистов в вопросах оценки эффективности применения уплотненной шихты для варки расходятся. Одни исследователи подтверждают ускорение варки на 25-50%. Иного мнения придерживаются специалисты, которые установили, что на начальной стадии варки скорость растворения кремнезема значительно больше у уплотненной шихты, чем у сыпучей. Однако к концу варки скорости растворения почти одинаковы и процесс варки заканчивается практически одновременно. Вероятно, эффективность процесса варки стекла на основе уплотненной шихты зависит от большого количества факторов, в том числе природы и гранулометрического состава материалов, удельного давления прессования, влажности и др. [2-4].

Как показала практика стекольного производства, технология уплотнения стекольных шихт, успешно функционирующая в условиях одного производства, чаще всего не может быть перенесена на производства

других видов стекол без корректировки основных технологических параметров процесса, а в ряде случаев без проведения дополнительных исследований. Кроме того, стремление стекольных производств перейти на местное сырье требует новых технологических решений, позволяющих использовать некондиционные природные и техногенные сырьевые материалы без существенных изменений технологии варки и негативного влияния на качество стекла.

В связи с этим стояла задача исследовать эффективность уплотнения шихты из техногенного сырья Кольского полуострова при получении стеклокристаллических материалов.

Под уплотнением обычно понимают такую стадию технологического процесса, которая позволяет получить продукт в виде зерен определенного размера, формы и прочности. Основное назначение уплотнения заключается в концентрации максимума полезных свойств материалов в минимуме объема. Известны и широко применяются в производственной практике различные способы уплотнения дисперсных материалов: гранулирование методом окатывания, экструзия, таблетирование, прессование и другие методы.

В настоящей работе основное внимание уделено определению эффективности уплотнения шихты методами окатывания и таблетирования. Рассмотрено влияние уплотнения шихты на процесс варки стекла.

В качестве объекта исследования в данных экспериментах использовали шихту для получения черного стекла [5]. Сырьевыми компонентами являются: эгириновый концентрат, получаемый при переработке апатитонегелиновых руд, кварц и карбонатит из вскрышных пород Ковдорского месторождения комплексных руд при следующем соотношении компонентов, мас. %: эгириновый концентрат 73, кварц 15, карбонатит 12.

С целью установления оптимальных условий получения гранулированной шихты проведена серия опытов с различными видами связующего и способами изготовления гранул. В экспериментах в качестве связующего опробованы вода, растворы жидкого стекла (ЖС), сульфитно-спиртовой барды (ССБ), поливинилового спирта (ПВС), каолин и плитонит.

Критерием оценки качества была выбрана механическая прочность гранул. Первоначально прочность проверяли по методу сбрасывания образцов на мраморную плиту с высоты 300, 400, 500 мм [3]. Прочность оценивали по числу сбрасываний гранул, не вызывающих их разрушения. Для гранул, которые выдержали испытание на сбрасывание, механическую прочность оценивали по сопротивлению раздавливанию, которое рассчитывали как среднеарифметическое значение раздавливающей нагрузки на 10 гранул фракции крупностью 5-10 мм.

Неудовлетворительно с образованием большого количества осыпи гранулируются шихты с водой, каолином и особенно с плитонитом. Прочность таких гранул недостаточная. В обычных условиях стабильно проходит процесс гранулирования шихт с ЖС, ССБ, ПВС. Количество осыпи не превышает 2-3%. Гранулы получаются мельче и ровнее. Результаты испытаний гранул на раздавливание представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Механическая прочность гранул

№ п/п	Связующее	Содержание связующего, мас. %	Прочность гранул, кг/гран	Прочность гранул, МПа
1	ЖС	10	Рассыпались	–
2		12	5.12	0.23
3		14	26.0	2.02
4		15	67.4	5.60
5		16	44.6	4.06
6		18	54.2	6.64
7		20	140.0	15.30
8		30	Не формируются	–
9	ССБ	10	17.6	2.60
10		15	23.0	3.80
11		20	30.0	4.54
12	ПВС	5	11.0	0.12
13		10	3.75	0.39
14		15	15.5	1.35
15		20	21.5	2.15

Прочность на сжатие гранул, используемых в промышленной печи, должна составлять не менее 1.7 МПа [2]. Это значение достигается при введении в состав черного стекла от 14% ЖС, 10% ССБ и 20% ПВС.

Внешний вид материала, полученного в турболопастном смесителе-грануляторе при скорости вращения смесительного ротора 900-2800 об/мин и увлажнении шихты 10-12%, представлен на рис.1.

К сожалению, способы гранулирования стекольных шихт обладают рядом существенных недостатков, прежде всего связанных с высокой влажностью и низкой механической прочностью гранул. Кроме того, гранулы, полученные при разных условиях, отличаются по крупности, влажности, однородности, прочности и другим характеристикам.

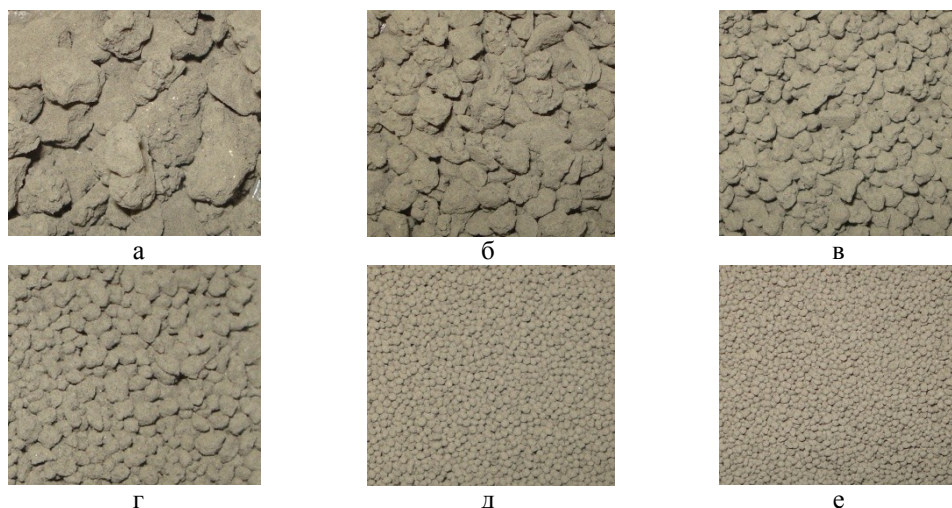


Рис.1. Гранулированная шихта состава черного стекла крупностью, мм: +5 (а); +3 (б); +2 (в); +1 (г); +0.63 (д); +0.25 (е)

Анализ полученных результатов показал, что для достижения оптимальной прочности гранул шихты эгиринового состава необходимо применение связующего ЖС, ССБ, ПВС. Однако применение некоторых добавок требует корректировки рецепта шихты, режима варки стекла и т.д.

При исследовании эффективности процесса уплотнения стекольной шихты методом прессования установлены оптимальные условия получения таблеток шихты эгиринового состава. Критерием оценки качества была выбрана прочность образцов на сжатие и их плотность, а критерием оптимизации – давление прессования и влажность шихты. Показано, что при низких давлениях прессования (12.5-25 МПа) максимальной прочности образцы достигают при увлажнении 12 % (рис.2). Дальнейшее увеличение влажности приводит к снижению прочностных характеристик образцов. При повышенных давлениях прессования (50-150 МПа) оптимальная влажность шихты составляет 9%. Получены зависимости плотности и прочности прессовок влажностью 9% от удельного давления прессования (рис.3). Плотность и прочность материала растут до значений 2.56 г/см<sup>3</sup> и 2.8 МПа соответственно по мере увеличения удельного давления прессования до 100-150 МПа. Дальнейшее увеличение давления не приводит к заметному улучшению характеристик.

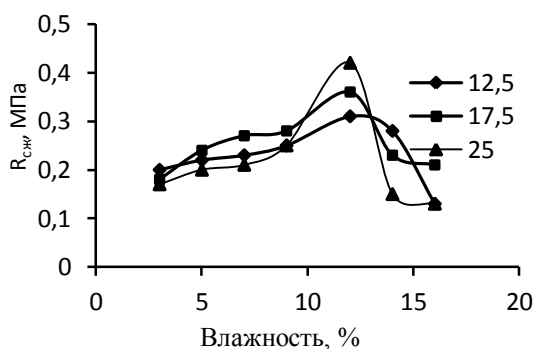


Рис.2. Зависимость прочности на сжатие таблеток от влажности шихты

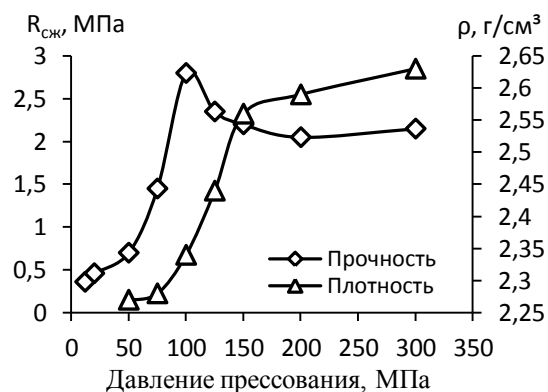


Рис.3. Зависимость плотности и прочности таблеток от удельного давления прессования

Изучение влияния уплотнения стекольных шихт методом таблетирования на интенсификацию процесса варки стекла проводили с применением дифференциально-термического и термогравиметрического (ДТА и ТГ), рентгенофазового (РФА) анализов и высокотемпературной микроскопии. Использовали шихту состава декоративного стекла, содержащую, мас. %: кварц 30, пегматит 30, мел 30, бура 10 [6]. Критерием степени завершенности стадий стекловарения являлись размеры и количество непрореагировавших зерен кварцевого песка в силикатном расплаве.

При исследовании процессов, происходящих на стадии силикатообразования, методами ДТА и ТГ выявлено, что высокотемпературным (600-800°C) эндотермическим эффектам соответствуют потери массы для сыпучей шихты – 10.1%, для уплотненной – 13.3%. Большее значение потери массы для уплотненной шихты, вероятно, связано с повышенной ее химической активностью.

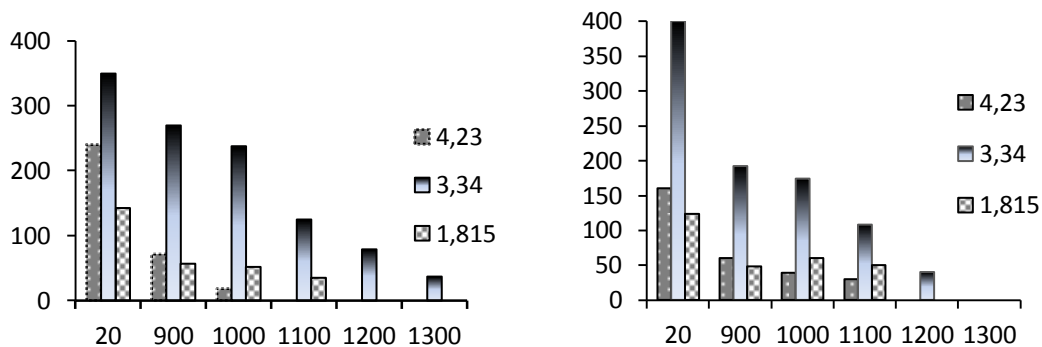
При изучении стадии стеклообразования по результатам сравнительных варок стекла установлено, что использование уплотненной шихты приводит к температурному опережению протекания физико-химических

процессов примерно на 100°C (табл.2). Это подтверждается и результатами РФА образцов, полученных при разных температурах. Результаты сравнительных исследований скорости исчезновения кристаллических фаз при нагревании сыпучей и таблетированной шихты приведены на рис.4. Как видно, интенсивности рефлексов, соответствующих кварцу во всем интервале температур, у уплотненных шихт значительно меньше, чем у сыпучих, а при 1300°C рефлексы кварца таблетированной шихты исчезают полностью, что подтверждает повышенную химическую активность этих шихт на стадии стеклообразования. По результатам РФА для таблетированной шихты стадия стеклообразования заканчивается при 1200-1300°C.

**Таблица 2.** Результаты сравнительных варок стекла из сыпучей и таблетированной шихты

Температура, °С	Степень провара	
	сыпучая шихта	таблетированная шихта
900	Спек рыхлый непрочный, рассыпается. Видны отдельные зерна исходных компонентов	Плотный спек. Начало остекловывания. Незначительная пористость
1000	Плотный спек. Начало остекловывания. Незначительная пористость	Уплотнение образца. Уменьшение пористости
1100	Уменьшение образца в объеме. Большое остекловывание	Плотноспеченная оплавленная таблетка
1200	Неосветленное стекло с частицами непровара и множеством пузырей	Стекло сваренное, но не осветленное
1300	Прозрачная стекломасса с единичными непроваренными частичками (1-3 мм), пузырями и мошкой	Прозрачное проваренное стекло. Небольшое количество пузырей (0.7-1.3 мм) и мошки
1400	Прозрачное стекло с множеством мошки	Прозрачное стекло с небольшим количеством мошки
1450	Проваренное стекло с меньшим количеством мошки	Практически осветленное стекло

Применение уплотнения шихты способствует также интенсификации осветления стекла. Скорость осветления определялась по визуальной оценке состояния стекломассы. Результаты сравнительных варок представлены в табл.3.



**Рис.4.** Интенсивности (отн. ед.) основных рефлексов кварца  $d=4.23; 3.34; 1.815$  ( $d, \text{Å}$ ) сыпучей (слева) и таблетированной (справа) шихты декоративного стекла при различных температурах (°С)

**Таблица 3.** Результаты сравнительных варок стекла на стадии осветления

Время выдержки при 1450°C, мин	Степень осветления стекломассы	
	сыпучая шихта	таблетированная шихта
Без выдержки	Неосветленное стекло (множество пузырей и мошки) с частицами непровара	Неосветленное стекло с единичными частицами непровара
10	Неосветленное стекло (множество мошки) с частицами непровара	Неосветленное стекло с меньшим количеством частиц непровара
20	Неосветленное стекло с частицами непровара	Неполностью осветленное стекло, немного мошки
30	Неосветленное стекло с частицами непровара. Количество мошки уменьшается	Несколько пузырей, мошки
40	Мошки заметно меньше, но есть частички непровара	Полностью осветленное стекло
50	Несколько мелких частичек непровара и мошки	То же

Сравнительная оценка скорости протекания процессов на стадии осветления (1450°C) показала, что наблюдаются различия в поведении шихт при варке. В случае использования уплотненной шихты в стекломассе уже после 20 мин выдержки наблюдается практически полный провар и через 30 мин – полностью осветленное стекло, в то время как в случае с сыпучей шихтой непровар остается и после 50 мин выдержки. Следовательно, уплотнение шихты позволяет существенно интенсифицировать процесс осветления стекла. За счет уплотнения шихты методом таблетирования удастся сократить величину времени изотермической выдержки при температуре варки на 40-50%.

Увеличению скорости варки стекла в значительной степени способствуют лучшие теплофизические свойства уплотненных стекольных шихт: теплопроводность сыпучей шихты составляет 0.190 Вт/м·К, таблетированной – 0.310 Вт/м·К.

#### **Литература**

1. Шапилова М.В., Тимофеева И.Т. Охрана атмосферного воздуха в стекольной промышленности. М.: Легпромбытиздат, 1992. 175 с.
2. Назаров В.И., Мелконян Р.Г., Калыгин В.Г. Техника уплотнения стекольных шихт / под общ. ред. проф. О.С. Чехова. М.: Легпромбытиздат, 1985. 176 с.
3. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИИ Природа, 2002. 266 с.
4. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В. Уплотнение как способ улучшения технологических свойств стекольных шихт // Вопросы теории и практики. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 168 с.
5. Пат. 2049746 Рос. Федерация, МПК6 С03С 3/097, 4/02. Черное стекло / Макаров В.Н., Локшин Э.П., Суворова О.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 93033768/33; заявл. 01.07.1993; опубл. 10.12.1995, Бюл. № 34.
6. Пат. 2151751 Рос. Федерация, МПК7 С03С 10/06, 3/087. Декоративное стекло / Макаров В.Н., Суворова О.В., Макаров Д.В. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 99101981/03; заявл. 27.01.1999; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18.

#### **Сведения об авторах**

##### **Мелконян Рубен Гарегинович,**

д.т.н., Московский государственный горный университет, г.Москва, Россия, mrg-kanazit@mail.ru

##### **Суворова Ольга Васильевна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, suvorova@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Макаров Дмитрий Викторович,**

д.т.н., Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, makarov@inep.ksc.ru

##### **Кожина Ирина Семеновна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, suvorova@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Melkonyan Ruben Gareginovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Moscow State Mining University, Moscow, Russia, mrg-kanazit@mail.ru

##### **Suvorova Olga Vasilievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, suvorova@chemistry.kolasc.net.ru

##### **Makarov Dmitry Victorovich,**

Dr.Sc. (Engineering), Institute of Industrial Ecology of the North, Apatity, Russia, makarov@inep.ksc.ru

##### **Kozhina Irina Semenovna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, suvorova@chemistry.kolasc.net.ru

УДК 661.183.2

## **УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

**В.М. Мухин**

ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

#### **Аннотация**

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и особенно районы массового проживания людей подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами;

разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы. Одним из способов решения этой важной задачи является разработка и применение универсальных материалов, в роли которых с успехом выступают углеродные адсорбенты – активные угли.

**Ключевые слова:**

*адсорбция, активные угли, санитарная очистка, порошковые активные угли, пестициды, детоксикация почв.*

## CARBON ADSORBENTS AS FUNCTIONAL MATERIALS FOR SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS

**V.M. Mukhin**

*JSC "ESPE «Neorganika»", Elektrostal, Russia*

**Abstract**

Progressive pollution of environment made the environmental safety an important constituent of the national safety as a whole. Today almost all the planet and especially the densely populated areas are subjected to severe environmental threats, main of which are: radioactive pollution of territories; soil poisoning by acid rains; soil pollution by chemicals and pesticides; oil spills over land and sea and atmosphere destruction. One of methods of solving this important task is the development and application of universal materials in the form of carbon adsorbents – active carbons.

**Keywords:**

*adsorption, active carbons, sanitary purification, powder active carbons, pesticides, soil detoxification.*

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались еще раньше российским ученым, профессором МХТИ им. Д.И. Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений».

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли – АУ) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры. АУ – это высокопористые углеродные материалы, имеющие чрезвычайно развитую внутреннюю поверхность (1000-2000 м<sup>2</sup>/г). В пористой структуре АУ (объеме микропор и мезопор) происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия) [1].

Ниже, в табл. 1, приведены глобально значимые экологические технологии использования АУ.

**Таблица 1.** Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Углеродсорбционная технология
Атмосфера	Рекуперация растворителей Санитарная очистка отходящих газов, в т.ч. сероочистка Система газоочистки АЭС Улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом Уничтожение химического оружия Уничтожение твердых бытовых отходов Очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды Обезвреживание сточных вод Переработка жидких радиоактивных отходов Добыча золота и цветных металлов
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов Ремедиация почв Зоны санитарной охраны водоисточников
Человек	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа Производство хим.-фарм. препаратов, витаминов, антибиотиков Энтеро- и гемосорбция Получение экологически чистой пищи

Стоит сказать о постоянном возникновении новых угроз, для предотвращения которых необходимы АУ. Остановимся более подробно на некоторых экологических технологиях использования АУ.

Обширный круг технологий санитарной углесорбционной очистки включает, в частности, процессы улавливания из воздуха аммиака, хлора, сероуглерода, диоксида серы, сероводорода, ртути, углеводов,

органических и хлорорганических растворителей низкой концентрации ( $<1 \text{ г/м}^3$ ) решается с помощью АУ, катализаторов и химпоглопителей на их основе. Процессы санитарной очистки можно разделить на следующие основные направления: обессернивание газов, удаление радиоактивных газов и адсорбция вредных и дурнопахнущих веществ. Эти процессы достаточно хорошо описаны в монографии профессора Кельцева Н.В. и монографии Э.Бадера и Х.Кинле [2, 3].

*Загрязнение окружающей среды автотранспортом* в последние годы привлекает все более пристальное внимание. Наряду с поступлением углеводородов с отработанными газами двигателей внутреннего сгорания значительное их количество попадает в атмосферу в результате обусловленного различными причинами испарения топлив из систем питания двигателей (баков для горючего, карбюраторов и других устройств).

Применение в автомобилях ВАЗ 2110-2115 адсорберов улавливания паров бензина, снаряженных АУ, позволило предотвратить его выброс в атмосферу за время эксплуатации машин в количестве 10000 т, что, безусловно, способствовало улучшению экологической обстановки в городах РФ.

Воды поверхностных источников водоснабжения наиболее часто загрязнены нефтепродуктами, пестицидами и другими весьма стабильными веществами в основном органического происхождения.

Одним из методов очистки питьевой воды является ее обработка порошковым активным углем (ПАУ). Обычно предварительно готовят суспензию из 3-7 мас. % ПАУ в воде, которую дозируют в поток подлежащей обработке воды. В последние годы для этих целей, как правило, использовали активный уголь из древесины типа ОУ. Однако требование повышения эффективности процесса сорбции обусловило необходимость доработки качественных параметров ПАУ на основе каменноугольного сырья типа УАФ, что повысило поглощающую способность по особо токсичным соединениям (хлорфенолам и пестицидам).

Увеличения глубины очистки воды достигают дополнением традиционной технологии водоподготовки этапами озонирования воды и ее последующей обработки гранулированными активными углями (ГАУ). Озоно-сорбционная обработка предусмотрена проектами очистных сооружений новых водопроводных станций. В связи с запланированным впервые в России вводом в 2002 г. на Рублевской водопроводной станции современного блока озоно-сорбционной очистки воды мощностью 240 тыс.  $\text{м}^3/\text{сут}$  была поставлена задача разработки с названной целью отечественных ГАУ.

Свойства нового активного угля «Гидросорб» и регламент эксплуатации обеспечивают его эффективное использование в подготовке питьевой воды, что подтверждают данные контроля качества воды после 4-го блока и традиционных сооружений РВС: по обобщенным показателям органического загрязнения (содержание органического углерода, перманганатная окисляемость) эффективность очистки воды превосходит таковую в традиционной технологии на 40-50%; при появлении в воде р. Москвы неприятных запахов обеспечена ее надежная дезодорация; побочные продукты озонирования (формальдегид, в частности) отсутствуют в воде после угольных фильтров.

Одной из основных угроз биосфере является снижение плодородия почв и даже полное истощение сельхозугодий в результате техногенной деятельности. В то же время почв сельхозугодий на планете всего 6% от общей территории суши. С учетом того, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд чел., защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание.

Широкомасштабное использование в мировой сельскохозяйственной практике разнообразных химикатов, в том числе пестицидов, обострило медико-экологические проблемы, обусловленные загрязнением продуктов растениеводства, животноводства и биосферы в целом. В настоящее время ассортимент применяемых в различных странах мира ядохимикатов насчитывает около тысячи наименований (по действующим веществам), при этом широко используют около трехсот [4].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) АУ характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглощательная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Суть углеасорбционной детоксикации состоит во внесении в загрязненную почву АУ в виде зерен или порошка с объемом микропор  $0.20-0.30 \text{ см}^3/\text{г}$  и последующей заделки его на глубину 10-15 см; затем в обработанную углем почву высевают заданную сельхозкультуру.

Результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами и концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов в почвах, свидетельствуют, что активный уголь действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязненных почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность на 20-100%.

Другим важным результатом углеасорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растение- и овощеводства. В табл.2 представлены результаты сопоставительных экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента. Как видно, внесение АУ на загрязненные участки в количестве до  $100 \text{ кг/га}$  (в случае зерновой культуры ячменя до  $200 \text{ кг/га}$ ) позволяет резко снизить, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растение- и овощеводства. Таким образом, применение АУ непосредственно влияет на питание и качество жизни человека.



**Таблица 2.** Накопление гербицидов сельскохозяйственными культурами

Доза гербицида, кг/га	Доза активного угля, кг/га	Тест-культура	Содержание гербицида в урожае, мкг/кг
Трефлан – 1	–	Томаты	28
Трефлан – 1	100	То же	0.6
Трефлан – 1	–	Морковь	95
Трефлан – 1	100	То же	Не обнаружено
2.4-Д – 5	–	Ячмень	220
2.4-Д – 5	200	То же	Не обнаружено
2.4-Д – 10	–	Ячмень	670
2.4-Д – 10	200	То же	Не обнаружено
2.4 – дихлорфеноксиуксусная кислота			

По данным ВНИИ фитопатологии РАН, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долл. США с га и только в Московской области может составить до 30 млн долл. США/год.

Таким образом, можно констатировать, что в XXI веке человечество вступило в новую эру – эру защиты биосферы, в которой ключевая роль при очистке промышленных выбросов и защите человека принадлежит углесорбционным технологиям.

### Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: пер. с немец. Л.: Химия, 1984. 215 с.
4. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Сорбционная детоксикация почв, загрязненных пестицидами // Проблемы экологической безопасности агропромышленного комплекса. Вып. 4. РАСХН – Минсельхоз РФ. Сергиев Посад, 1999. С. 30-38.

### Сведения об авторе

**Мухин Виктор Михайлович**,  
д.т.н., ОАО «ЭНПО «Неорганика»», Электросталь, Россия, victormukhin@yandex.ru

**Mukhin Victor Mikhailovich**,  
Dr.Sc. (Engineering), JSC «ESPE «Neorganika»», Elektrostal, Russia, victormukhin@yandex.ru

УДК 691.327.332

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ И УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ГАЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

**А.А. Пак, Р.Н. Сухорукова**

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

### Аннотация

Приводятся особенности формования изделий из газобетона. Отмечены недостатки традиционной газобетонной технологии. В результате анализа особенностей технологии газобетонных изделий и известных путей ее совершенствования нами предлагается ряд предложений по совершенствованию технологии и улучшению свойств газобетонных изделий.

### Ключевые слова:

*ячеистый бетон, технология, газобетонная смесь, закрытая форма, плотность, структура бетона.*

## PROMISING DIRECTIONS IN UPDATING OF TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF GAS-CONCRETE PRODUCTS

**A.A. Pak, R.N. Sukhorukova**

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

## Abstract

The paper outlines the molding peculiarities of gas-concrete products. Disadvantages of the conventionally applied gas-concrete technology are discussed. Features of gas-concrete processes and known trends in their updating have been analyzed to propose new improvements in the process and properties of gas-concrete articles.

## Keywords:

*cellular concrete, technology, gas-concrete mixture, closed mold, density, concrete structure.*

Технология газобетонных изделий имеет свои специфические особенности, связанные с вещественным составом бетонной смеси, механизмом образования пористой структуры, способами формования, условиями твердения изделий. Наиболее характерными особенностями технологии газобетонных изделий являются: отсутствие в составе бетонной смеси крупного заполнителя (щебня или гравия); литая консистенция (расплыв смеси по цилиндру Суттарда 9-38 см); затворение смеси горячей водой с температурой 50-70°C; изготовление изделий в заводских условиях при температурах не ниже 15°C. При формовании изделий газобетонная смесь заливается в форму не на всю ее высоту, так как в результате газообразования бетонная смесь вспучивается, увеличиваясь в объеме на 20-80%, заполняя при этом оставшийся объем формовочной полости с поднятием излишка смеси над бортами формы и образуя так называемую «горбушку» с опущенными по периметру краями. Этот излишек газобетонной смеси необходим для полного заполнения углов и краев изделия в форме. После набора бетонной смесью необходимой критической прочности «горбушка» срезается и направляется на бетоносмесительный узел на повторное использование либо удаляется в отход. Газобетонная смесь после заливки в форму вспучивается (увеличивается в объеме) без внешнего воздействия за счет выделения в смеси газа – водорода, образующегося в результате химической реакции между газообразователем (чаще всего алюминиевая пудра) и известью, содержащейся в вяжущем веществе. После окончания вспучивания смеси и срезки «горбушки» всякие внешние воздействия на форму с изделием не рекомендуются (встряхивания, толчки, удары, даже сквозняки) во избежание «подсадки» смеси [1, 2].

Такие технологические операции осуществляются только с газобетонной смесью. Другие бетонные смеси (тяжелые на плотных и легкие на пористых заполнителях) укладываются в форму на всю ее высоту и подвергаются виброуплотнению. После виброуплотнения объем бетонных смесей остается уже неизменным. Другая разновидность ячеистобетонной смеси – пенобетонная – также укладывается на полную высоту формы уже в вспененном состоянии, и в дальнейшем объем пенобетонной смеси в форме не увеличивается (нередко даже «подсаживается» на 3-5% из-за разрушения пены).

На сегодняшний день у нас в стране наиболее распространенными изделиями из ячеистого бетона являются мелкие стеновые блоки с номинальными размерами 200x300x600 и 200x200x400 мм. При средней плотности газобетона (в высушенном состоянии) 600-700 кг/м<sup>3</sup> и классе по прочности В 1.5-3.5 блоки можно отнести к эффективным стеновым материалам. Во все времена строители стремились получать материалы максимальной прочности при наименьшей плотности. Последняя обеспечивается повышенной пористостью структуры бетона, что в свою очередь ведет к повышению термического сопротивления ограждения, снижению теплопотерь и расхода энергии на отопление зданий, сокращению материалоемкости производства, затрат труда и энергии на добычу, переработку и транспортировку сырьевых материалов и готовой продукции, появляются возможности уменьшения толщины стены, нагрузки на фундамент и глубины его заложения. Однако это стремление в достижении высоких прочностей при минимальных плотностях противоречит непреложной физической закономерности: меньше плотность – меньше прочность, а прочность ячеистого бетона является кубической функцией его плотности, т.е. снижение плотности в два раза приводит к восьмикратному падению прочности [3].

Общим для любых технологий сборных бетонных и железобетонных изделий из всех видов бетонов, в том числе и ячеистобетонных, является то, что они формуется в открытой сверху формовой оснастке.

К недостаткам традиционной газобетонной технологии в открытых формах относятся:

- затрата энергии на подогрев воды затворения до 50-70°C;
- необходимость в выдержке отформованных изделий в течение 4-6 ч для набора бетоном критической прочности, перехода ячеистобетонной смеси от состояния бингамовской жидкости к состоянию твердого тела для срезки «горбушки» и начала термовлажностной обработки;
- широко распространенная на практике «резательная» технология с вибровспучиванием газобетонной смеси при всех ее достоинствах (высокопроизводительная, механизированная конвейерная технология, минимизация ручного труда и пр.) имеет свои недостатки: рентабельна только на крупных заводах производительностью не менее 80 тыс. м<sup>3</sup> изделий в год из-за дорогостоящего, металлоемкого оборудования; большая высота вспучивания (0.6-1.6 м) не гарантирует равномерную пористость по высоте большеобъемной формы; предусматривает использование молотого кремнеземистого наполнителя, поскольку случайные крупные зерна, встречающиеся в песке или золе, приводят к царапинам на поверхности изделия, обрыву режущих струн; невозможно получать вариатронные изделия с уплотненными поверхностными слоями;
- при формовании изделий в открытых формах как при агрегатно-поточной и стендовой технологиях, так и при конвейерной резательной технологии неизбежно образование «горбушки» (до 10% от массы изделия), которую необходимо срезать и утилизировать. Известная технология «прикатки горбушки» для вдавливания ее

в бетон и получения изделия переменной плотности недостаточно эффективна, и требуется специальное оборудование;

- ввиду минимального количества вводимой в бетонную смесь алюминиевой пудры (сотые доли процента) точность ее дозировки и равномерного распределения заметно влияет на степень вспучивания газобетонной смеси и высоту «горбушки». На нестабильность процесса вспучивания влияет множество других факторов: реологические свойства смеси, щелочность и экзотермичность вяжущего, температура смеси и окружающей среды и др.;

- свободное (нестесненное) развитие газовых пор не обеспечивает получение пористой структуры бетона с одинаковыми сферическими пораами и уплотненными межпоровыми перегородками, что не позволяет получать изделия с высокими эксплуатационными показателями.

Сегодня известны различные предложения по совершенствованию технологии и улучшению свойств газобетонных изделий. Наиболее известные из них:

- повышение качества исходных материалов для приготовления бетонной смеси: использование высокомарочного (марка не ниже М500-600) и высококальцевого цемента, использование высокоактивной негашеной извести со стабильными свойствами, широкое использование кондиционных местных природных материалов и отходов промышленности;

- вибровспучивание газобетонной смеси пониженной консистенции (расплав по Суттарду 9-12 см), с последующей выдержкой в камере «дозревания» при 45-60°C в течение 1.0-1.5 ч и разрезкой большеобъемного массива на отдельные изделия;

- использование сухих бетонных смесей, которые легко транспортировать и перемешивать с водой прямо на строящемся объекте;

- изготовление изделий переменной плотности с уплотненной поверхностной оболочкой (вариатропные изделия);

- дисперсное армирование синтетическими волокнами.

Кроме того, известны другие предложения:

- алюминиевую пудру вводить в бетонную смесь сразу после загрузки в смеситель кремнеземистого наполнителя (перед вяжущим), что позволяет не ограничивать длительность ее перемешивания, добиться равномерного распределения алюминиевой пудры во всем объеме бетонной смеси, не опасаясь преждевременного газообразования и вспучивания смеси;

- формовать газобетонные изделия в формах под крышкой (автофреттаж) [4].

Однако эти два способа не получили широкого промышленного применения. При длительном перемешивании с алюминиевой пудрой смесь на горячей воде остывает, что отрицательно сказывается на вспучивании смеси. А попытки внедрить метод автофреттажа выявили следующие трудности: повышение металлоемкости форм, потребность дополнительных производственных площадей для складирования крышек, увеличение ручного труда при распалубке, чистке, смазке, установке, закреплении, дополнительных крановых операций при транспортировании крышек. Главным же недостатком было то, что длительность установки и крепления крышки оказалась сопоставимой со временем вспучивания газобетонной смеси, так что закрепить крышку на форме не всегда успевали (газомасса начинала вспучиваться).

В результате анализа особенностей технологии газобетонных изделий и известных путей ее совершенствования нами предлагается:

- затворять газобетонную смесь холодной (неподогретой) водой;

- изготавливать газобетонные изделия в формах, закрываемых сразу после заливки бетонной смеси жесткой крышкой, фиксируемой бортами или поддоном формы (автофреттаж);

- увеличить расход алюминиевой пудры на 10%;

- заливать газобетонную смесь на 1/2-2/3 высоты формы в зависимости от заданной плотности газобетона;

- начинать тепловлажностную обработку изделий после закрытия формы крышкой; во время тепловлажностной обработки происходит разогрев и вспучивание газобетонной смеси с последующим прижатием и выравниванием по плоскости крышки с заполнением углов и краев изделия без формирования «горбушки»;

- подъем температуры в пропарочной камере до температуры изотермической выдержки осуществлять за 1.0-1.5 ч; возможные температурные деформации в бетоне будут сдерживаться и гаситься жесткими стенками формовой оснастки.

Преимущества формования изделий холодной газобетонной смесью в закрытой форме:

- исключаются потери тепла при перемешивании и формовании изделия из горячей газобетонной смеси;

- отпадает необходимость в строгом соблюдении продолжительности отдельных стадий перемешивания газобетонной смеси, а также при формовании изделия во избежание потерь тепла и преждевременного вспучивания смеси (в бетоносмесителе либо при формовании);

- исключаются потери материалов на образование «горбушки»;

- в результате прижатия вспучивающейся газобетонной смеси к стенкам формы возможно получение вариатропных изделий переменной плотности со всесторонним уплотнением всех поверхностных слоев, что ведет к улучшению эксплуатационных свойств бетона: повышению поверхностной твердости изделия, снижению водопоглощения, получению качественной поверхности изделия под отделку и т.д.;

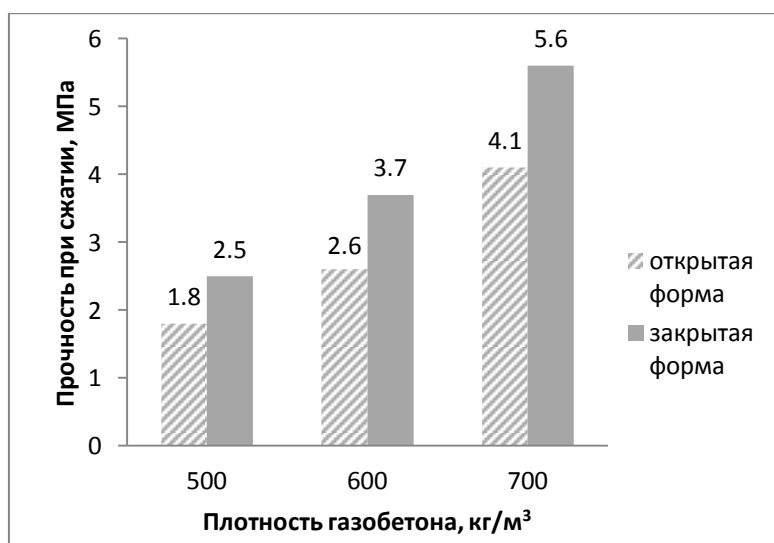
- в процессе выполнения одного технологического процесса – термовлажностной обработки – осуществляются без внешнего воздействия четыре технологические операции: 1 – вспучивание газобетонной смеси, 2 – окончательное формобразование изделия; 3 – уплотнение пристеночных слоев, 4 – ускорение твердения бетона;

- исключение предварительной выдержки перед термообработкой и ускоренный разогрев изделия без опасения развития деструктивных процессов в бетоне позволяет сократить самый длительный и дорогостоящий технологический процесс – термовлажностную обработку – минимум на 5-7 ч.

Технология изготовления изделий в закрытых формах известна и получила название *автофреттаж*. Как уже отмечалось, во время известных попыток реализации нередко были случаи преждевременного вспучивания газобетонной смеси, затворенной горячей водой. С целью проверки эффективности сформулированных нами предложений был выполнен цикл экспериментов путем изготовления газобетонных образцов-кубов размерами 7.07x7.07x7.07 см в открытой и закрытой формах. Расход материалов на 1 м<sup>3</sup> газобетонной смеси, % мас.: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н – 40, известково-песчаное вяжущее – 10, золошлаковая смесь – 50, алюминиевая пудра – 0.06. В таблице приведены результаты прочностных испытаний газозобетона после пропаривания при 85±5°C в открытой и закрытой формах и высушивания до постоянной массы при 105-110°C.

Прочность газобетона в зависимости от вида формы и высоты заливки бетонной смеси

Вид формы	Высота заливки бетонной смеси, см	Плотность, кг/м <sup>3</sup>			Прочность, МПа	
		расчетная	фактическая	средняя	фактическая	средняя
Открытая	5	500	462	472	1.5	1.6
			482		1.7	
	6	700	699	702	3.4	3.7
			696		3.8	
		710		3.9		
Закрытая	5	500	582	609	2.3	2.4
			649		3.1	
			596		1.9	
	4	500	533	552	1.9	2.0
			564		2.1	
			560		2.1	
	6	700	760	805	5.9	6.1
			804		5.8	
			852		6.5	
	5	700	660	676	3.5	3.9
			681		3.9	
			686		4.2	



Прочность газобетона в зависимости от вида формы и расчетной плотности газобетона

Как видно из таблицы, при заливке в формы одинакового количества смеси в закрытой форме получается газобетон плотнее, чем в открытой форме на 100-130 кг/м<sup>3</sup>. Объяснением этому может служить то, что в закрытой форме материал «горбушки» не удаляется, а вдавливается в тело изделия. Опыты показали, что для

получения бетона одинаковой плотности, нужно в закрытую форму наливать газобетонную смесь на 20% меньше, чем в открытую форму. При этом, как показали испытания, при равенстве плотностей прочность бетона как в открытой форме, так и в закрытой также практически одинакова. Отсюда можно предположить, что для получения бетона повышенной прочности необходимо обеспечить в закрытой форме обязательный подпор, подпрессовывание газобетонной смеси, приводящее вместе с повышением плотности к увеличению прочности газобетона. Иными словами, без подпора, плотного прижатия бетонной смеси к стенкам закрытой формы прочность газобетона не увеличивается.

Для создания внутреннего напряжения структуры бетона образцы в открытой форме формовали из газобетонной смеси расчетной плотностью  $700 \text{ кг/м}^3$ , а в закрытой форме – из смеси плотностью  $600 \text{ кг/м}^3$ . При этом смеси наливали в формы одинаковое количество, чтобы избежать существенного увеличения плотности газобетона (рис.).

Из рисунка видно, что при подпрессовке прочность газобетона в закрытой форме выше на 39%, чем в открытой.

#### **Литература**

1. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов: учеб. пособие. Л.: Стройиздат, 1978. 367с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебник. М.: АСВ, 2007. 528 с.
3. Чернов А.Н. Неоднородность – коварное свойство бетона [Электронный ресурс] // Весь бетон: сайт. URL: <http://www.allbeton.ru/article/148/13.html> (дата обращения: 14.07.2008).
4. Чернов А.Н., Аминев Г.Г. Автофреттаж в технологии газобетона // Строительные материалы. 2003. № 11. С. 22.

#### **Сведения об авторах**

##### **Пак Аврелий Александрович,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [pak@chemy.kolasc.net.ru](mailto:pak@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Сухорукова Раиса Николаевна,**

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [suhorukova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:suhorukova@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Pak Avreli Aleksandrovich,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [pak@chemy.kolasc.net.ru](mailto:pak@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Sukhorukova Raisa Nikolaevna,**

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [suhorukova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:suhorukova@chemy.kolasc.net.ru)

УДК 669.712

## **ЛИНИЯ ПО УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко**

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

#### **Аннотация**

Производство алюминия является одной из основ мировой экономики, технического и технологического развития современного общества. Тенденции развития науки и техники показывают, что в XXI веке понадобятся новые конструкционные материалы и сплавы на основе алюминия, легированные рассеянными редкими элементами, такими как скандий, гафний, цирконий, и они займут одно из ведущих мест благодаря своим уникальным свойствам. Многотонные шламохранилища продолжают увеличиваться, отравляя окружающую среду. Предлагаемое решение блочной переработки красного шлама поможет снизить нагрузку на Землю, а утилизация углекислого газа и других опасных выбросов, предусмотренная и необходимая в процессе извлечения скандия, значительно уменьшит отравление атмосферы.

#### **Ключевые слова:**

*красный шлам, скандий, глинозем, боксит, алюминий, гидрокарбонат, растворение, фильтрация, гидролиз.*

## **RECOVERING LINE OF THE ALUMINA PRODUCTION RED MUD**

**V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik, I.N. Pyagai, S.P. Yatsenko**

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

## Abstract

The manufacture of aluminium is one of the bases of economic, technical and technological development of a modern society. Tendencies of development of science and engineering show that the XXIst century will require new construction materials and aluminum-based alloys doped by rare scattered elements such as scandium, hafnium, zirconium, will be in great demand and will take one of leading places because of its unique. The huge red mud disposal area continues to grow, poisoning the environment. The offered decision of the block processing of red mud can help to decrease damage for the Earth, while the recycling of carbonic dioxide and other dangerous gases, provided during the extraction of scandium will greatly reduce the poisoning of the atmosphere.

## Keywords:

*red mud, scandium, alumina, bauxite, aluminum, hydrogen, dissolution, filtration, hydrolysis.*

Мировое потребление алюминия год от года возрастает [1], и его производство давно стало одной из основ мировой экономики, технического и технологического развития современного общества. Первичный алюминий получают из глинозема, а переработка бокситов на глинозем сопровождается получением красного шлама (КШ). На каждом из двух алюминиевых заводов Урала ежегодно более 1 млн т этого отхода выбрасывается на шламохранилища [2]. Шламохранилища ухудшают состояние среды обитания и удорожают стоимость глинозема, а следовательно, и алюминия. В то же время КШ содержит большое число ценных компонентов, является измельченным отходом, т.е. он уже подготовлен и может быть взят на переработку прямо из линии подачи пульпы на шламовое поле. Тенденции развития науки и техники показывают, что в XXI в. понадобятся новые конструкционные материалы, и сплавы на основе алюминия, легированные рассеянными редкими элементами, такими как скандий, иттрий, гафний, цирконий, и такие сплавы займут одно из ведущих мест благодаря своим уникальным свойствам. Но в настоящее время, к сожалению, в промышленности они еще не оценены по достоинству, так как имеется ряд ограничений и одно из немаловажных – цена легирующей добавки. В то же время относительно богатое скандием и цирконием сырье – остаток от переработки боксита на глинозем – до сих пор нигде в мире не используется из-за технологической сложности их извлечения. Многоотонные шламохранилища продолжают увеличиваться, отравляя окружающую среду. Основной причиной отсутствия внедрения многочисленных научно-исследовательских разработок – это большие инвестиционные вложения в создание производства. Поэтому наиболее реальным путем с минимальным вложением средств является осуществление блочной технологии. Авторами совместно с ОАО «Техногория» (г.Москва) был выбран блок прямого извлечения дефицитного скандия и нужного промышленности циркония из пульпы КШ по технологии, которая не исключает в последующем сочетании физических методов (гравитационной и магнитной сепарации) для выделения железооксидного и глиноземистого полупродуктов для черной и цветной металлургии, а также продукта для цементного производства. В то же время в связи с отсутствием в России и странах СНГ стабильного производства скандиевых солей и лигатуры цены на эти компоненты особенно в период кризиса выросли в несколько раз, а ведь только на одном Богословском алюминиевом заводе (филиал ОК «РУСАЛ») ежегодно выбрасывается в отвал 150 т скандия.

Сущность разработанной технологии извлечения скандия, титана, циркония заключается в обработке содовым раствором пульпы шлама направляемого из гидрохимической ветви глиноземного производства в шламохранилище (рис.1). В содовом растворе последовательно обрабатывается несколько порций КШ, в него переходит та часть соединений скандия, которая в процессе автоклавной обработки боксита в оборотном щелочно-алюминатном растворе ( $\text{Na}_2\text{O} \sim 330$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 130$  г/дм<sup>3</sup>) при температуре  $\sim 240^\circ\text{C}$  была извлечена, а затем адсорбировалась на развитой поверхности шламового остатка предположительно в виде соединений  $\text{M}_x[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ , где  $\text{M}_x = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zr}$  [3]. Несмотря на существенную растворимость скандия в концентрированном щелочном растворе ( $0.1$  г/дм<sup>3</sup>, рис.2), содержание его в алюминатном растворе ( $\text{Na}_2\text{O} \sim 140$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 120$  г/дм<sup>3</sup>) на уровне следов ( $n \cdot 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>), таким образом скандий практически полностью из боксита переходит в КШ [4, 5].

Растворимость гидроксида скандия в растворе едкого натрия резко снижается при концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 250 г/дм<sup>3</sup>. Однако перевод гидроксида натрия в карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), а тем более в гидрокарбонат ( $\text{NaHCO}_3$ ), значительно повышает его растворимость (рис.3) [6, 7]. В содощелочном растворе наряду со скандием комплексуются титан, цирконий, а также попадает часть мелкодисперсной взвеси гидроксидов алюминия, кремния, кальция и железа. В результате после обработки КШ содовым раствором достигается содержание скандия в растворе более чем на один порядок больше ( $15-25$  г/м<sup>3</sup>) по сравнению с продуктивными растворами подземного выщелачивания (ПВ) урановых руд ( $0.2-0.5$  г/м<sup>3</sup> или  $5-12$  г/кг извлеченного урана) [8]. Из растворов ПВ скандий может извлекаться в отдельной колонне с амфолитом АФИ-21 (ОАО «ВНИИХТ») или с использованием экстрагентов (Д2ЭГФК, ТБФ и др.). Высокое содержание скандия в растворе позволило авторам [9] проводить химическое соосаждение его с носителем. Причем макроноситель был выбран из таких соединений, которые хорошо коагулируют при значениях pH, близких к аналогичным данным для гидроксида скандия (рис.4), и могли бы удаляться с минимальными потерями для концентрируемого скандия.

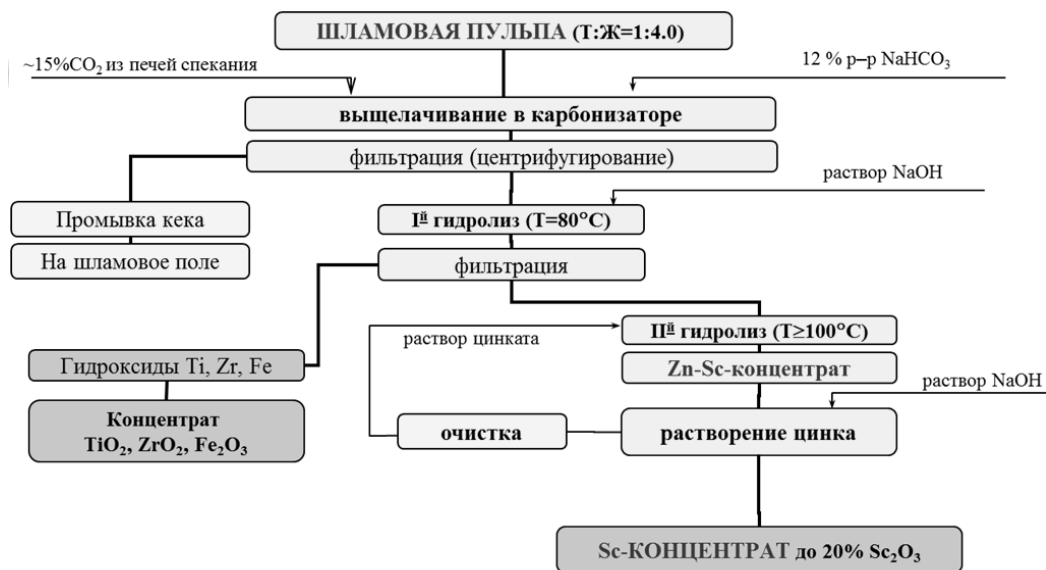


Рис.1. Принципиальная технологическая схема извлечения соединений скандия из шлама глиноземного производства

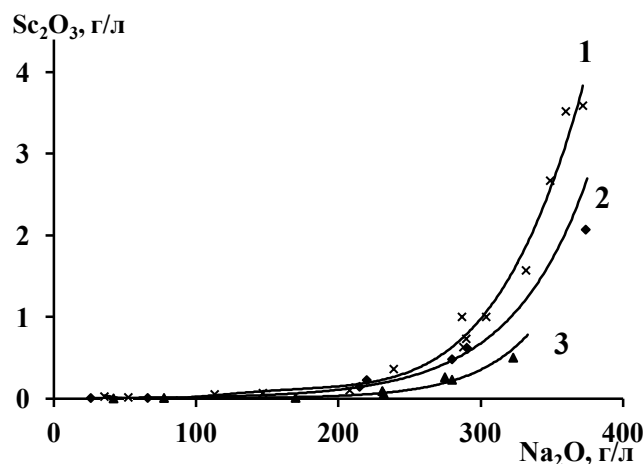


Рис.2. Растворимость в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ :  
1 – данные [7], 2 и 3 – значения получены при выдержке в течение 3 и 1 месяца [6]

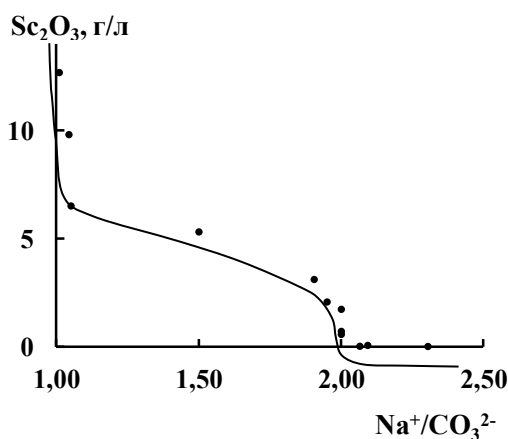


Рис.3. Зависимость растворимости  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ( $\text{г}/\text{дм}^3$ ) от молярного отношения  $\text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}$  в растворах  $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$  для молярного раствора при  $25^\circ\text{C}$

Дальнейшая переработка осаждаемого гидролизом осадка заключается в проведении двухстадийного гидролиза, когда на первой стадии процесс ведут не в жестких условиях. В этом случае выпадает осадок гидроксидов титана и циркония, увлекающий с собой взвесь ряда примесей – гидроксидов железа, кремния, кальция, алюминия с относительно небольшим захватом скандия (менее 1%). При жестком гидролизе

с достижением нужного рН и выдержке при температуре, близкой к кипению, получали промпродукт с содержанием до 5%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [9-11]. Осадок растворяли в серной кислоте и после очистки от макропримесей раствор нейтрализовали щелочью, а полученный богатый скандиевый гидроксидный осадок отфильтровывали, сушили и подвергали обработке плавиковой кислотой. Полученный фторидный скандиевый концентрат пригоден для получения алюминий-скандиевой лигатуры методом высокотемпературной обменной реакции во фторидно-хлоридном расплаве [12]. В зависимости от содержания скандия (фторида или оксида) в концентрате, используемом для приготовления шихты, прямой выход в лигатуру меняется и составляет, например, 32% при содержании  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в концентрате 54% [13]. Использование фторидных солей скандия при шихтовке технологического порошка существенно увеличивает прямой выход из шихты в сплав.

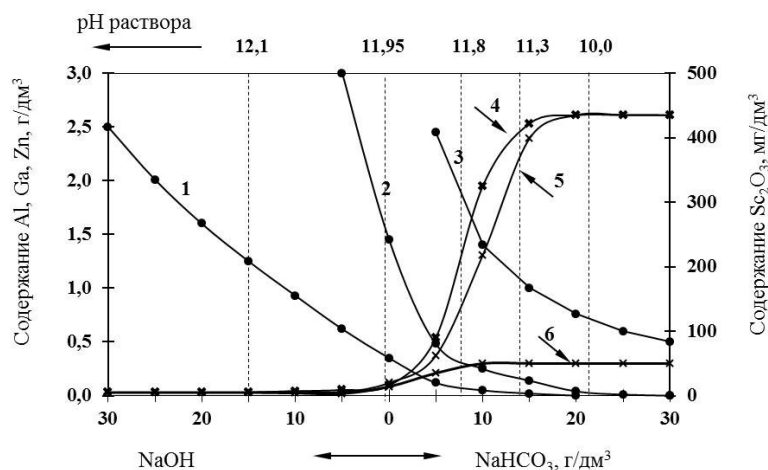


Рис. 4. Изменение содержания цинка (1), алюминия (2), галлия (3) и скандия ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$  – 4, 5, 6) от щелочности раствора при карбонизации для 80 и 30 °С (5): при нейтрализации содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  100 г/дм<sup>3</sup>

Опытно-промышленная установка на ОАО «БАЗ-СУАЛ» (филиал ОК «РУСАЛ») имеет узел обработки КШ, который состоит из мешалки, в которую поступает пульпа КШ с линии сброса на шламовое поле из последнего ряда сгустителей глиноземного цеха. Затем пульпа насосом (или прямо с линии сброса КШ на шламовое поле) подается на группу гидроциклонов (ГЦ-150 [14]) и сгущенный шлам поступает в карбонизатор. В этот же аппарат поступает содовый декантат из сгустителя для разубоживания сгущенного шлама, и осуществляется карбонизация пульпы. Газ берется от печи кальцинации глинозема и после доочистки нагнетается турбогазодувкой (OMEGA-53P) в карбонизатор. После завершения операции извлечения скандия из КШ последний перекачивается через гидроциклон в сгуститель для промывки сгущенной пульпы с целью снижения потерь скандия со шламом. Сгущенный КШ после гидроциклона поступает в репульпатор, откуда откачивается на шламовое поле. Гидрокарбонатно-карбонатный раствор после многократного (3-5) обогащения скандием, за счет отработки свежих порций шлама, поступает в узел гидролитического отделения примесей и осаждения скандиевого концентрата. Основным аппаратом первого узла обработки КШ является карбонизатор. Механизм карбонизации алюминиевого раствора известен давно [15] и заключается в нейтрализации свободной щелочи на первой стадии. В последующем происходит нейтрализация освобождающейся щелочи за счет гидролитического распада алюмината натрия. При карбонизации резко уменьшается концентрация и активность  $\text{OH}^-$ -ионов, что обуславливает ускорение полимеризации комплексных ионов алюминия с образованием кристаллического осадка гидроксида алюминия. Однако применительно к карбонизации КШ процесс сопровождается образованием алюмокарбоната натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из того незначительного количества алюмината, который оказывается в пульпе. В растворах умеренных концентраций карбоната и гидрокарбоната натрия (5-10 мас. %) устойчивыми являются дикарбонатные комплексы скандия  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$ , а в твердой фазе известно образование соединений типа  $\text{NaSc}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [3]. Наряду с карбонатными комплексами железа, титана, циркония в технологическом растворе находится значительное количество тонкой взвеси КШ, которую отделяют фильтрацией через фильтр-пресс (ФПАКМ-25). Обогащенный скандием до 15-25 г/м<sup>3</sup> раствор подвергается двухстадийному гидролизу. На первой стадии гидролиза выпадают гидроксиды железа, титана, циркония, а также прошедшая частично тонкая взвесь (кремниевой кислоты и КШ). Выделяющийся при первой стадии гидролиза продукт является титан-циркониевым концентратом, содержащим в прокаленном состоянии до 40-50 мас. % оксидов титана и 1-3% оксидов циркония.

Вторую стадию «жесткого» гидролиза проводят при повышенной температуре. В результате в осадок переходит более 95% содержащегося в исходном растворе скандия. Осадок отделяется на нутч-фильтре и после промывки является скандиевым концентратом (2-5%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Дальнейшая переработка этого концентрата



осуществляется в укрупненно-лабораторном масштабе, а ее технология определяется требуемой чистотой конечной соли скандия. Для варианта получения соли скандия, пригодной для подшихтовки в технологический порошок с получением алюминий-скандиевой лигатуры, гидроксидный осадок постепенно небольшими порциями растворяют в кислоте, затем проводят осаждение фторидов, гидроксидов или оксалатов скандия. После промывки и прокаливании осадка получается техническая соль скандия (~98%).

Экологическим решением процесса карбонизации является обработка пульпы КШ отходящими газами глиноземного производства. Выбросы углекислого газа при кальцинации гидроксида алюминия и извести на одном только алюминиевом заводе производительностью в 1 млн т глинозема в год составляют не менее 600 тыс. т. Кроме того, печи спекания боксита с содой выбрасывают в атмосферу почти 5 млн т газов с содержанием не менее 17% CO<sub>2</sub>, а также оксидов серы (0.02%), азота (0.004%). Новая технология открывает перспективу снижения выбросов углекислого газа, а также других оксидов в атмосферу и позволяет получить от Правительства определенный объем квот.

Также при неполной переработке образующихся шламов существенным является снижение токсичности шламовых полей за счет уменьшения значения рН с >10 до <8.5 путем перевода содержащейся в пульпе каолиновой щелочи в гидрокарбонатную. Существенным плюсом разработки является возможность использования в аппаратуре крупнообъемного производства обычного материала применяемого в глиноземном производстве. В отличие от других известных разработок, в которых используются для вскрытия КШ минеральные кислоты (серная, соляная, азотная) [16], где требуются кислотостойкие материалы, использование органических кислот позволяет извлечь из КШ Николаевского глиноземного завода скандия, %: 0.43 (щавелевая), 0.57 (глюконовая), 11.4 (яблочная) и 14.1 (лимонная). Культуральные жидкости при 50°C извлекают в зависимости от используемого вида микроорганизмов 0.5; 1.78 до 19.14% скандия [17]. При использовании 10% азотной кислоты извлечение достигает 12.87%. В нашем случае извлечение скандия из КШ обработкой содогогидрокарбонатным раствором составляет 13-15%, что не хуже, чем в цитированной выше работе. Несмотря на относительно низкое извлечение скандия из КШ, благодаря большим масштабам глиноземного производства и технологической несложности комплексования скандия, возможно получать более 10 т скандия в год, и это только на одном заводе. Техничко-экономические расчеты дают значения себестоимости оксида или фторида скандия 99.0% менее 500 долл. США за кг при масштабе производства 1000 кг в год. При переработке бокситов рудников СТБР и СУБР на глинозем скандий практически полностью переходит в шлам. Более богатым является шлам гидрохимической ветви, в котором содержание скандия достигает 100-130 г/т. Карбонизация пульпы шлама позволяет снизить токсичность шламовых полей путем снижения рН жидкой фазы с переводом щелочно-карбонатной составляющей в карбонатно-гидрокарбонатную часть, обладающую меньшей токсичностью. Поглощение газовых выбросов (CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO) снизит отравление воздушной среды. Одновременно за счет обработки пульпы шлама отходящими газами глиноземного производства извлекается и путем двухстадийного гидролиза переводится в концентраты многие тонны соединений скандия, титана, циркония, а также возвращается часть щелочи в технологию производства глинозема.

## Литература

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015.
2. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
3. Комисарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
4. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. Переработка бокситового шлама с получением глиноземистого и редкоземельного концентратов, скандиевой соли и лигатуры // Химическая технология. 2004. Т. 5, № 12. С. 28-34.
5. Абдуллаев Р.А., Ни Л.П., Райзман В.А. Получение скандия из бокситового сырья. Алма-Ата: Гылым, 1992. 196 с.
6. Комплексообразующая способность скандия в щелочной среде / Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, О.В. Корякова, Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, вып. 7. С. 1086-1089.
7. Иванов-Эмин Б.Н., Нисельсон Л.А., Иволгин А.Т. Исследование растворимости гидроокиси скандия в растворах едкого натра // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5, вып. 12. С. 2841-2842.
8. ВНИИХТ – 50 лет: юбилейный сборник трудов / ред. В.В. Шаталов. М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. 448 с.
9. Яценко С.П., Пягай И.Н. Карбонизация пульпы красного шлама глиноземного производства с извлечением скандия // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 4. С. 231-237.
10. Пат. 2201988 Рос. Федерация, МПК C22B59/00, C22B3/04, C22B3/20. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / Диев В.Н., Скрябнева Л.М., Яценко С.П. и др.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. № 2001105366/02; заявл. 26.02.2001; опубл. 10.04.2003, Бюл. № 10.
11. Пат. 2247788 Рос. Федерация, МПК C22B59/00, C22B3/04, C22B3/20, C01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., Рубинштейн Г.М. и др.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. № 2003119050/02; заявл. 24.06.2003; опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7.
12. Пат. 2361941 Рос. Федерация, МПК C22C1/00, C22C21/00, C22C35/00(2006.01). Способ получения лигатуры алюминий-скандий, флюс для получения лигатуры и устройство для осуществления способа / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Яценко А.С.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. № 2007121294/02; заявл. 06.06.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. № 20.

13. Цементационное получение «мастер-сплава» из фторидно-хлоридных расплавов / С.П. Яценко, Б.В. Овсянников, М.А. Ардашев, Н.А. Сабирзянов // Расплавы. 2006. № 5. С. 29-36.
14. Шмигидин Ю.И. Разделение суспензий в глиноземном производстве / Ю.И. Шмигидин. СПб.: ВАМИ, 2002. 240 с.
15. Липин В.А. Некоторые особенности карбонизации необескременненных алюминатных растворов // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 40-43.
16. Николаев И.В. Разработка научных основ и создание технологии комплексной переработки бокситового сырья: авторефер. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2001. 57 с.
17. Хайрулина Р.Т., Захарова В.И., Каравайко Г.И. Кислотное вскрытие красного шлама продуктами микробного происхождения с извлечением скандия и иттрия // Цветные металлы. 2005. № 11. С. 67-70.

#### *Сведения об авторах*

**Скачков Владимир Михайлович,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, vms@weburg.me

**Пасечник Лилия Александровна,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru

**Пягай Игорь Николаевич,**

к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru

**Яценко Сергей Павлович,**

д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, yatsenko@ihim.uran.ru

**Skachkov Vladimir Mikhailovich,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, vms@weburg.me

**Pasechnik Liliya Alexandrovna,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru

**Puagay Igor Nikolaevich,**

PhD (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru

**Yatsenko Sergei Pavlovich,**

Dr.Sc. (Chemistry), Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, yatsenko@ihim.uran.ru

УДК 666.952

## **ВЯЖУЩИЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОБАВКАМИ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА**

**В.В. Тюкавкина, А.Г. Касиков, Б.И. Гуревич**

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

#### **Аннотация**

Изучено влияние кремнезема, полученного при выщелачивании магнезиально-железистого шлама, на свойства мелкозернистого бетона. Определено оптимальное время ультразвукового диспергирования порошков кремнезема. Показано, что порошки кремнезема являются эффективными ускорителями гидратации и твердения цемента. Наибольший прирост прочности достигается при совместном использовании диспергированного кремнезема и поликарбоксилатного суперпластификатора Glenium® ACE 430 при снижении водоцементного отношения. Прочность при сжатии цементного камня в начальные сроки твердения увеличивается на 56-80%, при изгибе – на 15-55%.

#### **Ключевые слова:**

*кремнезем, ультразвуковое диспергирование, поликарбоксилатный суперпластификатор, цементный камень, прочность.*

## **CEMENTING COMPOSITES MODIFIED BY MESOPOROUS SILICA**

**V.V. Tyukavkina, A.G. Kasikov, B.I. Gurevich**

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

## Abstract

The effect of silica, obtained in the process of magnesium-ferrous slag leaching, on the properties of fine-grained concrete has been investigated. Optimal time for ultrasound dispersion of silica powder has been determined. It has been shown that silica powders are effective in accelerating the cement hydration and hardening. Gaining in strength is the greatest when using dispersed silica together with Glenium® ACE 430 polycarboxylate superplasticizer and diminishing the water-cement ratio. The compressive strength of cement stone at the initial curing stage increases by 56-80%; bending strength - by 15-55%.

## Keywords:

*silica, ultrasound dispersion, polycarboxylate superplasticizer, cement stone, strength.*

Современные тенденции развития строительного материаловедения связаны с необходимостью разработки новых ресурсосберегающих технологий получения композиционных материалов, в том числе цементных бетонов с повышенными эксплуатационными характеристиками и долговечностью. Использование мезопористых материалов, имеющих размер пор в интервале 2-50 нм и обладающих высокой удельной поверхностью от 50 до 1000 м<sup>2</sup>/г, дает возможность получения новых улучшенных характеристик строительных материалов и способов эффективного влияния на эти способы. Большинство работ, направленных на улучшение характеристик бетона, связано с применением ультрадисперсных кремнеземсодержащих добавок. Наиболее доступными и дешевыми материалами для получения кремнеземсодержащих добавок могут служить промышленные отходы.

В ИХТРЭМС в лабораторных условиях при выщелачивании отвальных магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» растворами соляной и серной кислот были получены порошки аморфного кремнезема с высокой удельной поверхностью 193-750 м<sup>2</sup>/г, диаметром пор 3.65-15.22 нм и глубиной пор – 3.77-10.97 нм. Частицы SiO<sub>2</sub> имеют сильно разрыхленную поверхность, слипаются в конгломераты размерами от 3 до 300 мкм [1].

Выполненные ранее эксперименты показали, что введение порошков кремнезема в систему портландцемент – песок – вода приводит к повышению прочности при сжатии на 12-24% при массовом содержании добавки начиная с тысячных долей процента по отношению к цементу. Однако зависимость прочностных свойств вяжущего от массового содержания добавки носит немонотонный характер, что, по-видимому, связано с неравномерным распределением частиц кремнезема по объему бетона [2]. Вместе с тем известно, что для устранения агломерации и максимального разделения частиц в среде-носителе часто используют ультразвуковую обработку, длительность которой не превышает 20-30 мин [3, 4].

В данной работе изучено влияние диспергированных порошков кремнезема, полученных при выщелачивании отвальных магнезиально-железистых шлаков на свойства мелкозернистого бетона. Свойства порошков кремнезема, используемых в работе, приведены в табл.1.

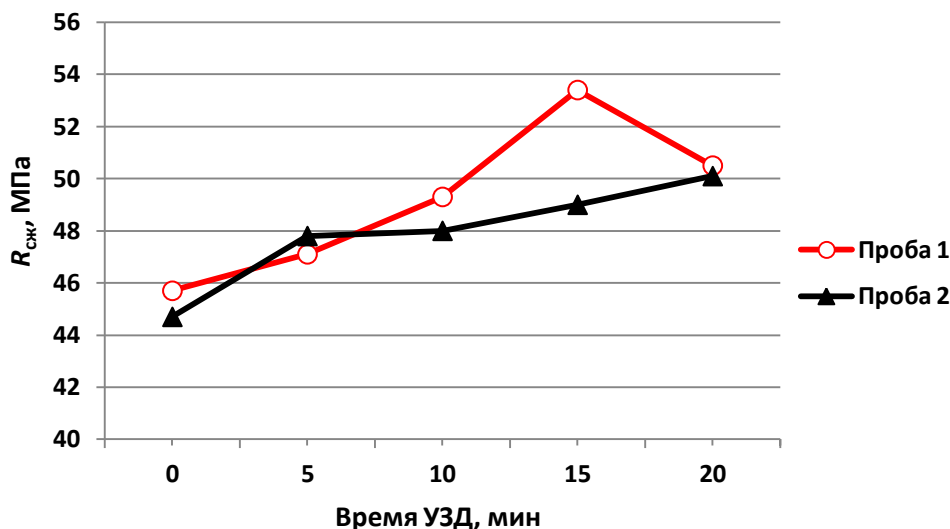
**Таблица 1.** Физико-химические показатели кремнеземсодержащих добавок

Показатель	Вид добавки	
	после сернокислотного выщелачивания шлака	после солянокислотного выщелачивания шлака
Внешний вид	Белый порошок	Серый порошок
Структура	Аморфная	Аморфная
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %	78.8	78.3
H <sub>2</sub> O (по данным ДТА)	8.36	8.91
ППП (по данным ДТА)	16.4	13.9
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	502	276
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.278	0.717
Средний диаметр пор, нм	3.15	12.20
Средняя глубина пор, нм	2.97	7.93

Для устранения агломерации и максимального разделения частиц SiO<sub>2</sub> порошки кремнезема были подвергнуты ультразвуковому диспергированию (УЗД) при помощи ультразвукового диспергатора УЗД2-0.1/22 с рабочей частотой 22 кГц. Для определения оптимального времени ультразвукового диспергирования использовали водный раствор порошка кремнезема с концентрацией 0.1% в пересчете на сухое вещество, время УЗД составляло 5-20 мин с интервалом в 5 мин. Эффективность диспергированных порошков кремнезема была оценена в составе мелкозернистого бетона при соотношении цемента к песку 1:3. В работе использовали портландцемент СЕМ П/А-V 42.5R (Норвегия) и кварцевый песок с модулем крупности 2.54. При приготовлении образцов размерами 40x40x160 мм порошки диоксида кремния вводили в воду, подвергали УЗД и затем вводили в цементно-песчаную смесь, водоцементное отношение составляло 0.50, образцы твердели в воде.

В соответствии с полученными результатами оптимальное время диспергирования, при котором цементный камень через 28 сут твердения имеет максимальную прочность при сжатии, для порошка

кремнезема, полученного при солянокислотном выщелачивании шлака, составило 15 мин, при этом прочность увеличилась на 21%. Для порошка кремнезема, полученного при сернокислотном выщелачивании, – 20 мин, прочность возросла на 15% (рис.). Для порошка кремнезема, имеющего более развитую пористую поверхность и образующего конгломераты до 300 мкм требуется более длительное диспергирование.



Определение оптимального времени УЗД: проба 1 – SiO<sub>2</sub> после солянокислотного выщелачивания шлака; проба 2 – SiO<sub>2</sub> после сернокислотного выщелачивания шлака

Далее было изучено влияние содержания диспергированной добавки кремнезема на свойства цементно-песчаной композиции при оптимальном времени УЗД (табл.2). Содержание кремнеземсодержащей добавки в составе вяжущего изменялось от 0.005 до 5 мас. % от массы цемента, водоцементное отношение составляло 0.5.

Таблица 2. Влияние добавки кремнезема на прочностные свойства мелкозернистого бетона

Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %	Предел прочности, МПа через ... сут твердения, прирост (+) по отношению к цементу					
	при изгибе			при сжатии		
	3	7	28	3	7	28
SiO <sub>2</sub> после солянокислотного выщелачивания шлака						
–	6.5	6.4	8.1	30.2	37.5	44.0
0.1	6.1	7.1	8.2 (+1)	32.3 (+7)	37.7 (+1)	53.4 (+21)
1	6.3	7.1	8.4 (+4)	34.5 (+14)	41.2 (+10)	50.5 (+15)
3	6.1	7.2	8.3 (+3)	36 (+19)	42.8 (+14)	51.0 (+16)
5	6.6	7.5	9.2 (+14)	38.5 (+27)	47.6 (+27)	54.5 (+24)
SiO <sub>2</sub> после сернокислотного выщелачивания шлака						
0.005	5.9	6.5	7.4	36.0 (+19)	40.4	51.2 (+17)
0.01	6.4	6.0	7.8	33.9	41.2	50.8 (+16)
0.1	5.8	6.7	7.2	34.5	40.0	50.1 (+15)
1	6.6	6.9	8.5	34.9	40.8	52.8 (+20)
5	5.5	4.6	7.3	33.6	39.2	54.8 (+25)

Проведенные исследования показали, что при введении диспергированной добавки кремнезема в количестве 0.005-0.1 мас. % от массы цемента марочная прочность при сжатии цементного камня повышается на 15-17%, при увеличении добавки до 5 мас. % прирост прочности составил 24-25%.

Улучшение свойств бетона при введении нанодисперсных добавок, по мнению ряда исследователей, возможно при снижении водоцементного отношения и одновременном использовании пластифицирующих добавок [5, 6]. В работе использовали пластифицирующую добавку на основе эфира поликарбоксилата Glenium® ACE 430, которую вводили в цементный раствор, модифицированный добавкой диспергированного кремнезема в количестве 0.6-1.0% от массы цемента. Эксперименты показали, что снижение водоцементного отношения и совместное введение добавок кремнезема и суперпластификатора в систему портландцемент – песок – вода приводит к повышению прочности при сжатии после 28 сут твердения в воде на 35-46%, при изгибе – на 32-41% (табл.3). Наибольший прирост прочности цементного камня наблюдается в начальные сроки твердения: после 3 сут твердения прочность при сжатии увеличивается на 56-80%, при изгибе – 15-55%.

**Таблица 3.** Влияние кремнезема и суперпластификатора на прочностные свойства мелкозернистого бетона

Содержание добавки, мас. %		В/ц	Предел прочности, МПа через ... сут твердения, прирост (+) по отношению к цементу					
SiO <sub>2</sub>	Glenium		при изгибе			при сжатии		
			3	7	28	3	7	28
–	–	0.5	6.5	6.4	8.1	30.2	37.5	44.0
–	0.67	0.4	5.8	6.0	6.1	39.5 (+31)	41.0 (+9)	46.3 (+5)
SiO <sub>2</sub> после солянокислотного выщелачивания								
0.05	0.67	0.42	10.1(+55)	8.3 (+28)	8.6 (+32)	51.8 (+71)	60.3 (+61)	61.0 (+39)
0.3	1.0	0.40	9.7 (+49)	8.2 (+26)	8.7 (+33)	51.7 (+71)	55.8 (+49)	60.2 (+37)
1.0	0.8	0.44	9.3 (+43)	8.4 (+28)	8.9 (+37)	60.2 (+99)	61.0 (+63)	62.5 (+42)
5.0	1.0	0.43	8.3 (+28)	8.6 (+32)	8.8 (+35)	51.2 (+69)	63.0 (+68)	64.4 (+46)
SiO <sub>2</sub> после сернокислотного выщелачивания								
0.3	0.67	0.43	8.8 (+35)	8.7 (+33)	9.1 (+33)	54.3 (+80)	55.0 (+47)	63.3(+44)
1	0.67	0.45	7.7 (+18)	9.3 (+43)	9.2 (+41)	49.0 (+62)	55.0 (+47)	59.9 (+36)
3	0.67	0.47	7.5 (+15)	8.4 (+28)	8.8 (+35)	47.0 (+56)	50.2 (+34)	59.5 (+35)

Исследования физико-химических процессов гидратации и продуктов твердения цементного камня, модифицированного добавкой мезопористого кремнезема, показали, что SiO<sub>2</sub> оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция и образование гидросиликатов кальция, а также способствует уменьшению Ca(OH)<sub>2</sub>.

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошки кремнезема, полученные при переработке магнезиально-железистого шлака, являются ускорителями гидратации и твердения цемента и бетона на его основе. Наибольшее улучшение строительно-эксплуатационных свойств мелкозернистого бетона достигается при совместном использовании кремнезема и суперпластифицирующей добавки при одновременном снижении водоцементного отношения. Применение таких добавок позволит экономить цемент и при этом получать быстротвердеющие композиции.

#### Литература

1. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В.В. Тюкавкина, А.Г. Касиков, Б.И. Гуревич, Е.А. Майорова // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167-172.
2. Использование порошков кремнезема, полученных после выщелачивания магнезиально-железистых шлаков, в качестве добавок в вяжущие материалы / В.В. Тюкавкина, А.Г. Касиков, Б.И. Гуревич, Е.А. Майорова // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов: материалы V Всероссийской науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 12-15 ноября 2013 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2013. С. 115-117.
3. Пономарев А.Н. Нанобетон: концепция и проблемы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры // Строительные материалы. 2007. № 6. С. 69-71.
4. Королев Е.В., Кувшинова М.И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Строительные материалы. 2010. № 9. С. 60-62.
5. Брыков А.С., Камалиев Р.Т., Мокеев М.В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента // ЖПХ. 2010. Т. 83, № 2. С. 211-216.
6. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В.В.Лесовик, В.В.Потапов, Н.И.Алфимов, О.В.Ивашов // Строительные материалы. 2011. № 12. С. 85-88.

#### Сведения об авторах

##### **Тюкавкина Вера Владимировна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [tukav\\_vv@chemy.kolasc.net.ru](mailto:tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Касиков Александр Георгиевич,**

к.х.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [kasikov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kasikov@chemy.kolasc.net.ru)

##### **Гуревич Бася Изоиленвна,**

к.т.н., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия

##### **Tyukavkina Vera Vladimirovna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [tukav\\_vv@chemy.kolasc.net.ru](mailto:tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru)

**Kasikov Aleksandr Georgievich,**

PhD (Chemistry), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, kasikov@chemy.kolasc.net.ru

**Gurevich Basia Izrailievna,**

PhD (Engineering), I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

УДК 504.55.054:622

## **ИНСТИТУЦИОНАЛЬНЫЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕАБОТКИ ОТХОДОВ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Г.Н. Харитонова**

*Институт экономических проблем им.Г.П.Лузина КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

### **Аннотация**

В статье анализируются проблемы управления обращением с отходами горнопромышленного производства на федеральном, региональном и муниципальном уровнях; акцент сделан на проблеме научного обеспечения переработки отходов горнопромышленного производства. Обосновываются предложения по оптимизации государственного регулирования проблемы обращения с отходами горнопромышленного производства с учетом особенностей проблемы в Арктической зоне Российской Федерации и экономической ситуации в стране.

### **Ключевые слова**

*государственное управление, обращение с отходами производства, концепции обращения с горнопромышленными отходами, экономическое стимулирование разработки новых технологий, Арктическая зона России.*

## **INSTITUTIONAL AND ECONOMIC BARRIERS FOR DEVELOPMENT AND INTRODUCTION OF NEW PROCESSING TECHNOLOGIES OF THE MINING INDUSTRY WASTES**

**G.N. Kharitonova**

*G.P.Luzin Institute for Economic Studies of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

### **Abstract**

The article analyses challenges of mining industry wastes at the federal, regional and municipal levels; the problem of scientific support to processing of the mining industry wastes is emphasized. Proposals on optimization of the state regulation of processing of the mining industry wastes have been substantiated taking into account the characteristics of the problem in the Arctic zone of the Russian Federation and the economic situation in the country.

### **Keywords:**

*state management, processing of production wastes, concepts of the mining industry wastes processing, economic stimulation of new technologies development, the Arctic zone of the Russian Federation.*

Горнопромышленные отходы абсолютно преобладают в общем объеме отходов производства и потребления в каждой стране и в каждом ее регионе, где производится добыча и переработка минерального сырья. В 2013 г. их доля в целом по России составляла 88.7%, в 2014 г. в Мурманской области – 99.8% [1, 2]. Горнопромышленные отходы подтверждают вывод В.И.Вернадского о том, что человек, активно осваивая естественные ресурсы Земли и развивая внешнее тело цивилизации, постепенно становится геологической силой. [3]. «Мы присутствуем и жизненно участвуем в создании в биосфере нового геологического фактора, небывалого еще в ней по своей мощности» [4].

В настоящее время среднегодовое перемещение материала человеком при освоении месторождений полезных ископаемых, определяемое в кв км, превосходит среднегодовое извержение лавы на дне океана и на суше, а также снос с поверхности суши. Горнопромышленные отходы образуют новые типы антропогенных или техногенных ландшафтов: отвалы, терриконы, хвосто-, золо- и шламоохранилища, гидроотвалы и полостные захоронения.

Так называемые «положительные формы рельефа», остающиеся после производства открытых горных работ вне контуров карьеров, могут быть плоскими, платообразными или гребнеобразными в зависимости от вида добываемого минерального сырья и метода его транспортировки. В старых горнопромышленных районах высота отвалов вскрышных пород и отвалов обогащения зачастую превышает 40 и даже 60 м. Например, высота отвалов Оленегорского рудника АО "Олкон" (Мурманская область) составляет 135 м, Кировогорского рудника – 40-50 м; высота отвалов вскрышных пород рудника "Железный" АО "Ковдорский ГОК" (Мурманская область) достигает 95 м.

Нельзя не согласиться с выводом В.С. Преображенского и Т.Д. Александровой о том, что техногенные ландшафты, образованные миллионными и миллиардными объемами горнопромышленных отходов, следует рассматривать как «необратимые» [5].

Как известно, резкий рост объемов горнопромышленных отходов был вызван началом широкого применения технологии открытых горных работ и химических технологий переработки минерального сырья, разработка которых, в свою очередь, стала возможна с электрификацией промышленного производства.

В нашей стране горнохимическое производство получило наибольшее развитие в 1960-е гг., когда система государственного управления охраной окружающей среды и природоохранная деятельность на предприятиях только начали формироваться. В частности, этим обусловлено отсутствие внимания к проблеме обращения с горнопромышленными отходами как к экологической проблеме. Отвалы вскрышных пород загрязняют на прилегающей территории атмосферу, гидросферу и почвы. Например, с рудами черных, цветных, благородных и радиоактивных металлов в окружающую среду поступают Сг, Си, Zn, Fe, Ni, Hg, Pb, Cd и другие химические элементы, которые в высоких концентрациях токсичны и опасны для здоровья человека и всех других живых организмов.

Задачу науке по разработке технологий переработки горнопромышленных отходов и предприятиям по рациональному использованию отходов производства просто некому было поставить. Вакуум государственного управления проблемой обращения с отходами означал отсутствие государственной политики и ее инструментов. Конечно, ученые осознавали остроту проблемы и ее последствия. Однако в связи с тем, что в СССР заимствование технологий переработки минерального сырья за рубежом было фактически невозможно, научные академические институты страны прежде всего были нацелены на разработку научных основ переработки минерального сырья, а отраслевые научно-исследовательские институты – на разработку наиболее экономичных методов его переработки.

Несмотря на то что в СССР довольно быстро были сформированы институциональные основы природоохранной деятельности, управлению проблемой обращения с горнопромышленными отходами уделялось недостаточно внимания. В СССР так и не был разработан федеральный закон, регулирующий деятельность по обращению с отходами. Для управления использовался лишь набор государственных стандартов и санитарных правил. По нашему мнению, в качестве институционального барьера для регулирования деятельности по обращению с горнопромышленными отходами в плановой экономике выступала стратегия государственного планирования, в соответствии с которой предполагалось, что «завтра будет лучше, чем сегодня». Как следствие, все плановые показатели горнодобывающих производств должны были расти от пятилетки к пятилетке. Следует признать, что львиная доля исторически накопленных горнопромышленных отходов была создана именно в период плановой экономики.

Трансформация плановой модели экономики на рыночную повлекла за собой полное обновление природоохранного законодательства и почти непрерывную реструктуризацию системы государственного управления охраной окружающей среды. К настоящему времени действует целый массив нормативных документов, регулирующих проблему обращения с отходами. Прежде всего, это Федеральный закон РФ от 24 июня 1998 года № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления", который, однако, был принят только в 1998 г., т. е. одним из последних в ряду природоохранных законов. [6]. Среди других законов в первом ряду по важности следует назвать Федеральный закон от 10 января 2002 года № 7-ФЗ "Об охране окружающей среды", Федеральный закон от 30 марта 1999 года № 52-ФЗ "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения", Федеральный закон РФ от 04.05.2011 № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности», а также санитарно-эпидемиологические правила и нормативы, например «Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы (СанПиН 2.1.7.1322-03) "Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления"» (утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 30 апреля 2003 года). Министерство природных ресурсов и экологии РФ и другие федеральные государственные органы также постоянно издают нормативно-правовые акты, например «Порядок представления и контроля отчетности об образовании, использовании, обезвреживании и размещении отходов (за исключением статистической отчетности) (утвержден приказом Минприроды РФ от 16.02.2010 № 30), «Порядок разработки и утверждения нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (утвержден приказом Министерства природных ресурсов РФ № 50 от 25.02.2010), Постановление Правительства РФ от 16.08.2013 № 712-ПП «О порядке проведения паспортизации отходов I-IV классов опасности» и др. [7, 8 ]. В 2002 г. был разработан и утвержден Федеральный классификационный каталог отходов [9].

Одним из важнейших изменений в государственном управлении сферой обращения с отходами явилось создание института платного природопользования, в результате введения которого в практику в 1994 г. производители отходов стали обращать внимание на издержки, связанные с различными формами их утилизации и рекультивации нарушенных ими земель. Несомненно, введение платы за размещение отходов и другие операции с ними послужило толчком к образованию спроса со стороны горнопромышленных предприятий на технологии по их переработке. Другими причинами наблюдаемого в последние годы быстрого формирования рынка технологий по переработке горнопромышленных отходов являются ужесточение административных методов регулирования отношений в области обращения с отходами.

Следует отметить влияние развития системы добровольного экологического менеджмента на большинстве горнопромышленных компаний, которые являются экспортноориентированными. Для получения

сертификатов соответствия системы управления компании требованиям того или иного международного стандарта из серии стандартов ИСО 14000 в ней должны быть разработаны целевые программы и планы безопасного обращения с отходами.

Присоединение России к международным договорам, соглашениям и конвенциям, которые регулируют взаимоотношения в сфере обращения с отходами, например к Базельской конвенции в 1989 г., а также ко всем другим в сфере охраны окружающей среды способствовало развитию отечественных технологий переработки различных видов отходов, в том числе за счет усиления международного научного сотрудничества. В связи с этим горнопромышленные компании получили доступ к зарубежным технологиям, которые уже разработаны и успешно используются, поэтому они часто предпочитают купить готовое, чтобы не ждать отечественных разработок и не финансировать их, принимая на себя риски такого инвестирования.

Кризисный переход к рыночной экономике значительно уменьшил величину образуемых отходов горнопромышленного производства в связи с падением объемов производства основной продукции до платежеспособного спроса на мировых рынках сырьевых товаров. Например, объем производства апатитового концентрата на АО «Апатит» сократился в 2.43 раза по сравнению с 1989 г. Горнопромышленные предприятия, которые не смогли стать игроками на мировых сырьевых рынках и потеряли потребителей на внутреннем рынке, также в разы снизили объем производства основной продукции или перестали существовать. В результате многие места захоронения и хранения горнопромышленных отходов стали безхозными, что сегодня осложняет проблему их рекультивации или использования в качестве техногенных месторождений. Следует заметить, что горнопромышленные компании, которые функционируют сегодня, не только не снижают объем образования горнопромышленных отходов, но даже наращивают его. Этот факт объясняется применением устаревших технологий производства основной продукции, которые не являются экологически ориентированными.

Фактическое отсутствие процесса экологизации горнопромышленных компаний в течение всего периода становления рыночных отношений в России является результатом государственной экологической политики, которая не была направлена на стимулирование их перехода на наилучшие доступные технологии, в том числе и по утилизации отходов. Длительное сохранение института «временно согласованных» выбросов и сбросов загрязняющих веществ и малоощутимые для крупных предприятий ставки платежей за размещение отходов позволяло им не повышать издержки производства, иметь конкурентное преимущество на мировых рынках природных ресурсов и, следовательно, платить больше налогов в бюджеты всех уровней.

Этот экономический и политический барьер был, наконец, устранен посредством принятия в 2015 г. изменений в федеральный закон «Об охране окружающей среды», которые должны обеспечить постепенный переход на новую систему экологического нормирования и стимулирования [10]. Принятие этого закона создало правовую основу для стимулирования научных разработок технологий переработки горнопромышленных отходов. Однако реализация намеченной экологической реформы государственного управления сегодня снова находится в зоне повышенных рисков. Самым сильным по негативному воздействию на ход реформы экологического нормирования и стимулирования является новый виток мирового экономического кризиса. Антикризисные меры, принимаемые федеральным правительством опять будут направлены на сохранение доходов бюджетов, которые, как известно, формируются в основном за счет природоресурсных налогов. Горнодобывающие экспортноориентированные компании уже получили государственную поддержку в форме ослабления национальной валюты, также можно с большой степенью вероятности ожидать, что реализация мер по переходу на наилучшие доступные технологии, в том числе и по переработке горнопромышленных отходов, будет отложена во времени.

Между тем интерес горнопромышленных компаний, например, к разработке техногенных месторождений в условиях ослабления рубля растет, так как любое увеличение объемов производства основных и нетрадиционных продуктов из минерального сырья, на которые есть спрос на мировых рынках, ведет к увеличению их прибыли. В связи с ростом цен на зарубежные технологии и запрет их продавать, принятый правительствами некоторых стран в качестве санкций для России, происходит снижение и экономических барьеров для отечественных научных разработок в области обращения с отходами производства.

Нельзя не остановиться на проблеме реализации государственной стратегии и программы социально-экономического развития Арктической зоны России, утвержденной федеральным правительством накануне усиления мирового экономического кризиса и ухудшения геополитической обстановки [11]. За комплексное развитие и реализацию инвестиционных проектов в Арктической зоне несет ответственность Министерство экономического развития РФ, органом управления макрорегионом является Государственная комиссия по вопросам развития Арктики. На Государственную комиссию возложены функции по обеспечению взаимодействия федеральных органов исполнительной власти, органов исполнительной власти субъектов РФ, органов местного самоуправления и организаций при решении социально-экономических задач, касающихся развития Арктической зоны РФ и обеспечения национальной безопасности.

Одной из важнейших задач органов управления российской зоны Арктики признано изучение и освоение Арктики с учетом потребностей страны и мировых тенденций и обеспечения в связи с этим необходимого уровня фундаментальных и прикладных научных исследований. В стратегических документах приоритет отдан расширению ресурсной базы Арктической зоны РФ для обеспечения потребности РФ в углеводородных ресурсах, водных биологических ресурсах и других видах стратегического сырья. Почти все «другие виды стратегического сырья» – это минеральные ресурсы. В связи с этим перед государственным регулятором ставится задача по обеспечению «внедрения новых технологий изучения и освоения Арктики, а также норм государственного регулирования, обеспечивающих



экологическую безопасность при осуществлении экономической деятельности в Арктике»[12]. На первый взгляд в Арктической зоне РФ открыт простор для разработки уникальных технологий по переработке стратегического горнопромышленного минерального сырья и его отходов. Однако оптимизм уменьшается, если проанализировать современное состояние стратегического планирования в России. Оно с июня 2015 г. находится в начале процесса реформирования, который был начат принятием федерального закона «О стратегическом планировании». В соответствии с его новациями должны быть переработаны все действующие документы стратегического планирования и, в частности, разработана вновь Государственная программа социально-экономического развития Арктической зоны РФ как новый документ стратегического планирования. Процесс корректировки и разработки новых стратегических документов серьезно осложняется экономическим кризисом. Более того, все субъекты Федерации, территории которых полностью или частично вошли в состав Арктической зоны РФ, заинтересованы в реализации инвестиционных проектов для обеспечения экономического роста в регионе и будут их лоббировать или не противостоять им даже при отсутствии природосберегающих технологий.

Возвращаясь к федеральному закону «Об отходах производства», следует заметить, что в рамках реформы государственного экологического управления в 2015 г. принята его новая редакция. В ней остались без изменений полномочия органов государственной власти и муниципального управления в области обращения с отходами. Орган власти субъекта Федерации осуществляет государственный надзор на объектах хозяйственной деятельности, подлежащих региональному государственному экологическому надзору, перечень которых сократился до так называемых «участков местного значения». Только для них регион может выделять средства для разработки новых технологий переработки отходов. Чаще всего этих средств недостаточно для того, чтобы разработать эффективную технологию и поэтому органы власти субъекта Федерации тратят средства на оплату технологий, которые иногда имитируют решение проблемы.

Проблема выбора эффективной технологии должна разрешиться в результате создания банка данных об отходах и о технологиях использования и обезвреживания отходов. По нашему мнению, следует создать не одну, а две базы данных: организаций, имеющих лицензию на переработку отходов, с указанием методов и видов перерабатываемых отходов; источников информации о методах переработки отходов по их видам.

В полномочия органов местного самоуправления обращение с горнопромышленными отходами вообще не входит. Только в соответствии с федеральными законами о местном самоуправлении и об экологической экспертизе органы местного самоуправления и население могут принимать участие в обсуждении инвестиционных проектов предприятий по расширению, например, хвостохранилищ, или по разработке новых месторождений минерального сырья, подлежащих федеральному экологическому контролю [13]. Напротив, в новой редакции закона (статья 5) перечислены несколько новых полномочий федерального органа власти, например, установление перечня видов отходов, захоронение которых запрещается.

В новой редакции закона получили развитие следующие направления экономического метода управления обращением с отходами. Например, на брошенные отходы, образуемые при добыче полезных ископаемых, и отходы производства, теперь возникает право собственности у владельца земельного или водного объекта, где они находятся (статья 4). В связи с этим расширяются возможности органов местного самоуправления и малого и среднего бизнеса для организации их переработки и использования. Новацией закона также является разрешение осуществлять ликвидацию горных выработок отходами черных металлов IV и V классов опасности. Другими прогрессивными управленческими инновациями нового закона являются следующие: к 2019 г. должен быть утвержден список наилучших доступных технологий при обращении с отходами; с 1 июля 2015 г. действует уточненный перечень объектов Государственной экологической экспертизы, в него входят объекты и размещения, и обезвреживания отходов и лицензирование деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I-IV классов опасности. Накопление не включено в этот перечень.

По нашему мнению, в период экономического кризиса и волатильности спроса и цен на продукты переработки минерального сырья государство может выделить средства на разработку отечественных технологий переработки горнопромышленных отходов хотя бы для проектирования новых горнопромышленных производств в Арктической зоне России.

## Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году» [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: офиц. сайт. URL: <https://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения: 13.11.2015).
2. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2014 году. М., 2015. С. 145 [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии Мурманской области: офиц. сайт. URL: <http://mpr.gov-murman.ru/> (дата обращения: 13.11.2015).
3. Вернадский В.И. Очерки геохимии // Избранные сочинения. Т. 1. С. 11.
4. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление М.: Наука, 1991. Гл. 2. 271 с.
5. Преображенский В.С., Александрова Т.Д., Максимова Л.В. География в меняющемся мире. Век XX: Побуждения и размышления / отв. ред. В.М. Котляков. М.: ИГРАН, 1997. 273 с.
6. Об отходах производства и потребления: фед. закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (в ред. от 28.07.2012) [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

7. О лицензировании отдельных видов деятельности: фед. закон от 04.05.2011 № 99-ФЗ (в ред. от 28.07.2012) [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
8. Порядок разработки и утверждения нормативов образования отходов и лимитов на их размещение: утв. Приказом Министерства природных ресурсов РФ № 50 от 25.02.2010 [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
9. Федеральный классификационный каталог отходов: утв. Приказом Министерства природных ресурсов РФ от 02.12.2002 № 786 (в ред. от 30.07.03) [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
10. О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации: фед. закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».
11. Об утверждении государственной программы Российской Федерации "Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации на период до 2020 года" (с изменениями и дополнениями): постановление Правительства РФ от 21 апреля 2014 г. N 366 [Электронный ресурс] // Система ГАРАНТ: сайт. URL: <http://base.garant.ru/70644266/#ixzz3lhOBGp2a>
12. Об утверждении Положения о Государственной комиссии по вопросам развития Арктики: постановление Правительства РФ от 14 марта 2015 г. N 228 [Электронный ресурс] // Система ГАРАНТ: сайт. URL: <http://base.garant.ru/70901032/#ixzz3lhP9OQVG>
13. Об общих принципах организации местного самоуправления в Российской Федерации: фед. закон от 06.10.2003 № 131-ФЗ (в ред. от 25.07.2011) [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

#### **Сведения об авторе**

**Харитоновна Галина Николаевна,**

к.э.н., Институт экономических проблем им. Г.П.Лузина КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, [kharitonova@iep.kolasc.net.ru](mailto:kharitonova@iep.kolasc.net.ru)

**Kharitonova Galina Nikolaevna,**

PhD (Economics), G.P.Luzin Institute for Economic Studies of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, [kharitonova@iep.kolasc.net.ru](mailto:kharitonova@iep.kolasc.net.ru)

УДК 622.7: 622.349.35

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛОПАРитОВОГО КОНЦЕНТРАТА ГРАВИТАЦИОННО-МАГНИТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ШЛАМОВ ТЕКУЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА**

**М.С. Хохуля, А.В. Фомин, А.В. Голубцов, Т.А. Конторина**

*Горный институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

#### **Аннотация**

Разработана технология выделения лопаритового концентрата из шламов обогатительной фабрики, включающая использование процессов гравитационно-магнитного разделения. Получен черновой лопаритовый концентрат с содержанием более 58% лопарита при извлечении около 50%, доводка которого электрической сепарацией обеспечит содержание полезного минерала в готовой продукции на уровне более 95%.

#### **Ключевые слова:**

*лопаритовые шламы, винтовая сепарация, концентрация на столе, магнитная сепарация, лопарит, эгирин, кварц, полевые шпаты, концентрат, хвосты, содержание, извлечение, численное моделирование, CFD.*

## **THE TECHNOLOGY OF LOPARITE CONCENTRATE OBTAINING USING MAGNETO-GRAVITY SEPARATION OF CURRENT PRODUCTION SLUDGES**

**M.S. Khokhulya, A.V. Fomin, A.V. Golubtsov, T.A. Kontorina**

*Mining Institute of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

#### **Abstract**

The technology of loparite concentrate obtaining from the mineral processing plant sludges have been developed with the use of magneto-gravity separation. Rough loparite concentrate was extracted with more than 58% content of loparite and

recovery about 50%. Final concentration using electric separation of this product will provide more than 95% content of valuable mineral.

**Keywords:**

*loparite sludges, spiral separation, table concentration, magnetic separation, loparite, aegirine, quartz, feldspars, concentrate, tailings, content, recovery, numerical modelling, CFD.*

Характерной особенностью переработки редкометалльного сырья является наличие традиционных процессов рудоподготовки, использование достаточно сложных технологических схем, сочетающих обогащение на гравитационных, магнитных, электрических сепараторах и частично использование флотации, отсутствие химической доводки продуктов.

Во многих случаях обогащение руд редких металлов осуществляется по многостадийной гравитационной схеме с введением предварительной гидроклассификации измельченной руды на узкие классы с последующим обогащением каждого класса на концентрационных столах. Однако такие схемы весьма громоздки, занимают большие площади, комплектуются значительным количеством оборудования, характеризуются использованием большого количества воды, но не обеспечивают достаточно полного извлечения редкометалльных минералов из-за их тонкой вкрапленности и переизмельченности. Поэтому важно применение методов обогащения, обеспечивающих более глубокое извлечение тонких частиц минералов.

Сегодня в России осталось фактически одно редкометалльное горно-обогатительное производство на Кольском полуострове, перерабатывающее лопаритовые руды Ловозерского месторождения. Получаемый из них коллективный концентрат, содержащий около 95% лопарита, в составе которого суммарно сосредоточено около 10% пятиокисей ниобия и тантала, более 38% диоксида титана, а также более 32% редкоземельных металлов, направляется на переработку на Соликамский магниевый завод.

Используемая для этих руд технология гравитационного обогащения, при которой на каждой стадии получают черновые концентраты с последующей их перечисткой в отдельном цикле, не обеспечивает эффективного выделения тонких частиц лопарита крупностью 0.16-0.05 мм, потери которых со шламами ухудшают показатели обогащения.

Следует отметить, что по действующей схеме значительное количество тонких частиц тяжелых минералов попадает в песковые продукты классификации рудного материала на гидравлических сепараторах и в гидроциклонах, которые разделяются на винтовых сепараторах с получением черновых концентратов, направляемых в доводочные операции обогащения с использованием концентрационных столов. Сосредотачиваясь в зоне разгрузки легких фракций гравитационных аппаратов, тонкие частицы лопарита переходят вместе с ними в отвальные хвосты, тем самым снижая сквозное извлечение полезного минерала, которое не превышает 80%, несмотря на использование схемы, состоящей из большого количества стадий и операций.

По своей гранулометрической характеристике шламы представлены зернами, крупность которых не превышает 0.315 мм (табл.1). На долю фракции -0.071 мм приходится около 45% от всего количества материала. Достаточно большой выход продукта (более 46%) составляет класс -0.16+0.071 мм. Среднее содержание лопарита в исходной пробе не превысило 1.4%, что примерно в 2 раза меньше, чем в исходной руде. Суммарное содержание полевого шпата, нефелина и апатита – около 70%; на долю эгирина, амфибола, лампрофиллита, сфена и эвдиалита приходится более 25%.

В основном лопарит концентрируется в классах крупностью менее 0.071 мм и вдвое его меньше в классе -0.2+0.071 мм в виде свободных зерен оскольчатого или угловатого облика.

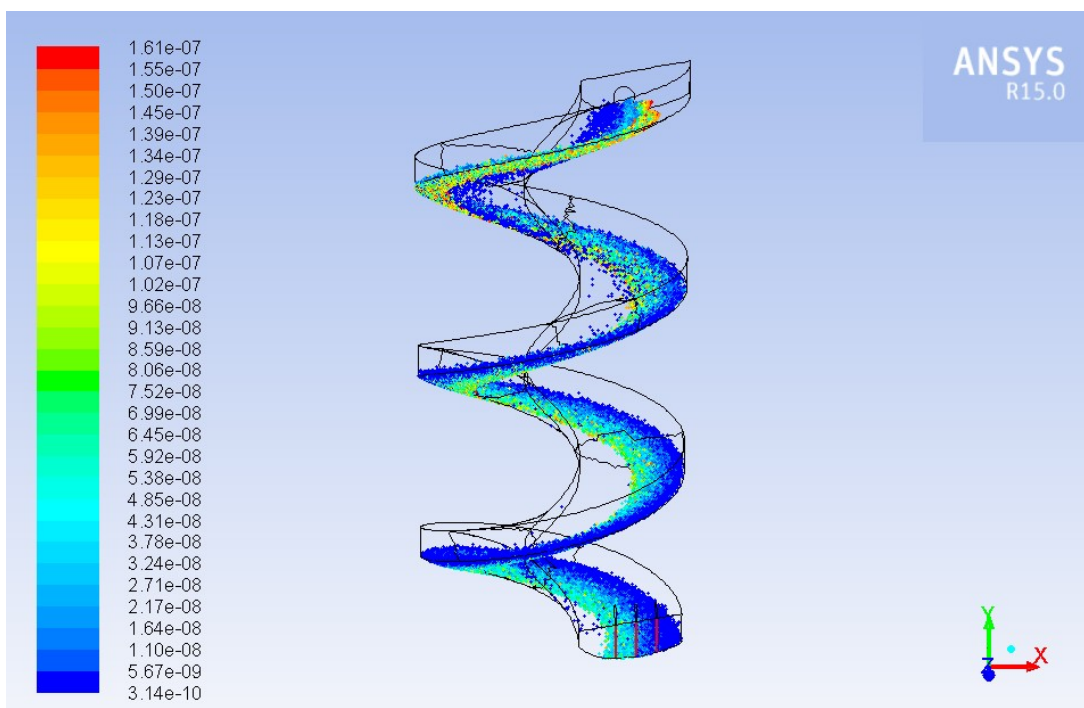
Полученные результаты изучения вещественного состава шламов были использованы для выработки технологических решений, направленных на интенсификацию процесса их разделения с целью увеличения сквозного извлечения лопарита в обогатительном переделе действующего производства.

**Таблица 1.** Гранулометрический состав шламов текущего производства

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание лопарита, %	Распределение лопарита, %
+0.315	0.5	0.76	0.3
-0.315+0.2	4.4	0.82	2.5
-0.2+0.16	4.8	1.12	3.7
-0.16+0.1	19.6	1.33	18.1
-0.1+0.071	26.1	1.42	25.7
-0.071+0.05	24.3	1.85	31.2
-0.05	20.3	1.31	18.5
Итого	100.0	1.44	100.0

Исходя из значений плотности лопарита, равной 4.7-4.8 г/см<sup>3</sup>, и плотности других породных минералов, изменяющейся от 2.7 до 4.2 г/см<sup>3</sup>, разделение такого материала вызывает определенные трудности.

С целью эффективного извлечения лопарита из тонких классов руды были проведены исследования по численному моделированию процесса разделения на винтовом шлюзе ШВ-500. Компьютерное моделирование производилось на базе методов вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics – CFD) с использованием программной системы конечно-элементного анализа ANSYS. Модель позволяет оценить распределение концентраций дисперсионных фаз по желобу винтового шлюза, определить скорость воды на различных участках аппарата. Кроме расчета гидродинамических характеристик процесса разделения, численное моделирование дает возможность определить характер распределения минеральных частиц в потоке малой толщины по их крупности, плотности, массе и скорости движения, а также спрогнозировать выход продуктов обогащения в отдельные отсеки винтового шлюза. На рисунке представлено распределение отслеживаемых частиц лопарита по их массе в расчетном объеме модели.



*Распределение частиц лопарита на винтовой поверхности в зависимости от их массы, кг*

Данные, полученные в результате моделирования, свидетельствуют о целесообразности использования винтового шлюза при гравитационном обогащении лопаритовых шламов. Разработанная модель позволила определить потоковые характеристики процесса разделения, спрогнозировать показатели обогащения на винтовом шлюзе и обосновать выбор данного аппарата.

В качестве основного метода переработки шламов для получения черного лопаритового концентрата в голове процесса обосновано применение гравитационного, включающего в себя предварительное разделение материала на винтовом шлюзе ШВ-500 с последующей доводкой черного продукта на концентрационном столе. Небольшая глубина потока при разделении исходного материала на шлюзе и относительно низкие скорости его движения обеспечивают благоприятные условия для расслаивания на нем тонких минеральных зерен. При производительности шлюза около 200 кг/ч и соотношении Т:Ж=1:3 в его питании выход черного концентрата составил более 32% при извлечении в него 64.6% лопарита. Содержание лопарита в отвальных хвостах составило 0.43% при их выходе около 44%.

Концентрат и промпродукт шлюза далее обогащались по отдельным веткам, включающим в себя разделение на концентрационном столе Холмана – Вифлея. Предварительно были подобраны оптимальные условия работы стола, обеспечивающие образование хорошего веера продуктов разделения, которые позволили получить черновой концентрат, содержащий около 29% лопарита. Потери полезного компонента с хвостами стола составили 24.1%.

Конечный гравитационный концентрат стола, содержащий более 29% лопарита, в дальнейшем подвергался магнитному разделению, которое осуществлялось на лабораторном индукционно-роликовом магнитном сепараторе СЭ 138Т при напряженности магнитного поля более 10000 эрстед. В результате такой доводки в магнитную фракцию в основном переходил эгирин и другие железосодержащие минералы.

После магнитной сепарации содержание лопарита в немагнитной фракции составило около 69% при его извлечении 38.6%, а потери лопарита с материалом магнитной фракции не превысили 2%.

В таблице 2 приводятся сводные технологические показатели обогащения лопаритовых шламов в оптимальных режимах работы аппаратов.

**Таблица 2.** Конечные показатели обогащения лопаритовых шламов

Наименование продукта	Выход, %		Содержание лопарита, %	Извлечение лопарита, %	
	от операции	от руды		от операции	от руды
<b>Винтовая сепарация на шлюзе</b>					
Черновой концентрат	32.1	32.1	2.9	64.6	64.6
Промпродукт	24.0	24.0	1.33	22.2	22.2
Хвосты	43.9	43.9	0.43	13.2	13.2
Итого	100.0	100.0	1.44	100.0	100.0
<b>Концентрация на столе</b>					
Концентрат	6.2	2.0	29.2	62.7	40.5
Хвосты	93.8	30.1	1.15	37.3	24.1
Итого	100.0	32.1	2.9	100.0	64.6
<b>Магнитная сепарация</b>					
Магнитная фракция	59.5	1.19	2.1	4.7	1.7
Немагнитная фракция	40.5	0.81	68.9	95.3	38.8
Итого	100.0	2.0	29.2	100.0	40.5

Дообогащение промпродукта винтового шлюза концентрацией на столе обеспечило выделение концентрата, содержащего не более 5% лопарита при операционном извлечении более 62%, доводка которого магнитной сепарацией в сильном поле повысило его содержание до 38.8%.

Таким образом, обогащение шламов текущего производства на обогатительной фабрике Ловозерского ГОКа включало разделение материала на винтовом шлюзе с получением концентрата, промпродукта и отвальных хвостов и дальнейшее направление его черного концентрата и промпродукта на обогащение концентрацией на столе. Последующая доводка концентратов стола электромагнитной сепарацией позволила получить общий концентрат с содержанием более 58% лопарита при извлечении порядка 50%.

Дальнейшая доочистка такого продукта от кварца и полевых шпатов до кондиционного содержания (более 95% лопарита) может быть достигнута применением метода электрической сепарации, который используется в условиях промышленного производства лопаритового концентрата на действующей обогатительной фабрике.

**Сведения об авторах**

**Хохла Михаил Степанович,**

к.т.н., Горный институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, mike@goi.kolasc.net.ru

**Фомин Александр Владимирович,**

Горный институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия, fomin5-49@mail.ru

**Голубцов Алексей Владимирович,**

Горный институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия

**Конторина Татьяна Александровна,**

Горный институт КНЦ РАН, г.Апатиты, Россия

**Khokhulya Mihail Stepanovich,**

PhD (Engineering), Mining Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, mike@goi.kolasc.net.ru

**Fomin Alexander Vladimirovich,**

Mining Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia, fomin5-49@mail.ru

**Golubtsov Alexey Vladimirovich,**

Mining Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

**Kontorina Tatiana Alexandrovna,**

Mining Institute of the KSC of the RAS, Apatity, Russia

## ВЛИЯНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЕНОШЛАКОСТЕКЛА

*Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, В.А. Смолий, А.С. Косарев*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.Платова, Новочеркасск, Россия*

### **Аннотация**

Разработана технология синтеза пеностекла на основе шлаковых отходов тепловых электрических станций – пеношлакостекла. Исследовано влияние вида и количества первичных и вторичных порообразователей (плавней) на структуру и свойства получаемого материала. Выбраны наилучшие порообразователи и их оптимальные соотношения. Сделан вывод о применимости разработанных составов при производстве пеношлакостекла.

### **Ключевые слова:**

*теплоизоляция зданий, шлаковые отходы, пеностекло, порообразователи.*

## INFLUENCE OF PRIMARY AND SECONDARY FOAMING AGENTS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FOAMED SLAG GLASS

*E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, V.A. Smolii, A.S. Kosarev*

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia*

### **Abstract**

The technology of synthesis of foam glass based on thermal power plants slag waste – foamed slag glass – has been developed. The influence of the type and the quantity of primary and secondary foaming agents (fluxes) on the structure and properties of the resulting material, has been investigated. The best foaming agents and its optimal ratios have been chosen. Conclusion of the applicability of the developed compositions in the production of foamed slag glass, has been made.

### **Keywords:**

*thermal insulation of buildings, slag waste, foam glass, foaming agents.*

Современная проблема чрезмерного потребления природных энергоносителей в России связана, в первую очередь, с большими потерями тепла при отоплении зданий, обусловленными низкими теплоизоляционными свойствами применяемых строительных материалов. Таким образом, для минимизации тепловых потерь через ограждающие конструкции зданий в гражданском и промышленном строительстве, а также в системах транспортирования тепла необходимо применение качественных теплоизоляционных материалов.

Наиболее широко в настоящее время распространены органические утеплители (пенополистирол, пенополиуретан, изделия на их основе), обладающие рядом преимуществ: дешевизна, хорошие изоляционные свойства, низкая плотность. Однако данный вид материалов обладают также и рядом существенных недостатков – чрезвычайная горючесть, выделение дыма и токсичных соединений при горении, невозможность утилизации, низкая химическая стойкость и срок эксплуатации и т.д. Таким образом, поиск эффективных экологически безопасных негорючих теплоизоляционных материалов является весьма актуальным.

Одним из самых перспективных теплоизоляционных материалов является пеностекло – ячеистое стекло со структурой пены. Полученное изделие является по составу чистым стеклом. Вследствие этого, ему свойственны все преимущества стеклоизделий: влаго- и паронепроницаемость, полная пожаробезопасность, стабильность размеров под воздействием высоких температур, устойчивость к воздействию грызунов, вредителей и бактерий, простота монтажных работ, экологическая чистота и многие другие. Срок эксплуатации пеностекла практически неограничен, а физические свойства не меняются с течением времени, как и у обычных стеклоизделий. Основным недостатком пеностекла является его высокая цена, связанная с использованием в качестве основного сырья боя стекла. Работы по замене стекла на другие виды материалов ведутся по всему миру, при этом особое внимание уделяется различным промышленным отходам.

Из всего спектра отходов можно особо выделить шлаковые отходы, образующиеся при сжигании угля на ТЭС. Шлаки являются прекрасным вторичным сырьем, прошедшим первичную термическую обработку, со стабильным химико-минералогическим составом. Сравнительный анализ шлаковых отходов и промышленного стекла представлен в табл. 1. Использование шлаковых отходов ТЭС в производстве стекломатериалов обосновано также их аморфной структурой, обусловленной принципом их выработки. При сжигании угля, тугоплавкая неорганическая часть в виде расплава стекает под котел (камеру сгорания), где резко охлаждается с получением стеклообразной структуры.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Материал	Химический состав*, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Шлак	57.5	23.0	10.8	1.9	1.2	3.6	0.9
Стекло	71.2	2.70	0.8	3.4	7.6	0.8	13.2

\*Оксиды, содержание которых менее 0.2%, не указаны.

В связи с этим нами была разработана технология получения пеноштакостекла с частичной заменой исходного стеклосырья на шлаковые отходы ТЭС – *пеношлакостекло* [1]. Был установлен ряд оптимальных составов, на основе которых могут быть получены материалы и изделия конструктивно-теплоизоляционного и теплоизоляционного назначения. Использование шлака при этом составляло от 20 до 50 мас. %.

Формирование структуры пеноштакостекла протекает за счет способности стекла при нагревании образовывать пластичную массу, быстро твердеющую при резком охлаждении. Формирование пористой структуры происходит за счет введения в шихту материалов-порообразователей, разлагающихся при высоких температурах с образованием газов, создающих поры в пластичной стекломассе. Согласно литературным данным [1], различные виды порообразователей ведут к различным типам пористой структуры, однако данные по совместному использованию различных порообразователей отсутствуют.

Кроме того, в составах с высоким содержанием шлака соответственно возросло содержание тугоплавкого оксида алюминия, затрудняющего процессы спекания и вспенивания. В целях устранения его негативного влияния в составы с высоким содержанием шлака (50 мас. %) были дополнительно введены материалы-плавни, повышающие реакционную способность смеси при термической обработке и являющиеся, по сути, вторичными порообразователями. Таким образом, целью исследования явилось изучение влияния вида и количества первичных и вторичных порообразователей на структуру и свойства пеноштакостекла.

Производство образцов пеноштакостекла осуществлялось стандартным порошковым способом. Исходные сырьевые материалы – стекло, шлаковые отходы ТЭС, твердые порообразователи – были предварительно высушены при 120 °С. Полученные сухие порошки измельчались до размера частиц менее 420 мкм (сито № 028). Из составленных шихт с дополнительным 2%-м увлажнением были сформованы образцы в виде кубов с длиной грани 20 мм и массой 10 г. Затем образцы загружались в печь для термической обработки согласно рис.1.

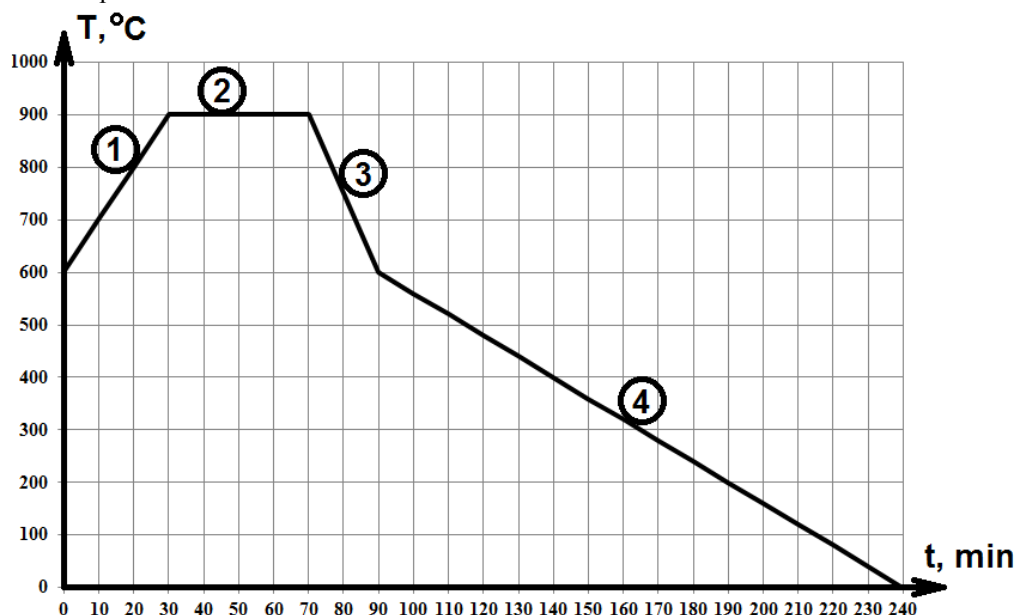


Рис.1. График синтеза пеноштакостекла:

1 – нагрев; 2 – вспенивание; 3 – резкое охлаждение со стабилизацией структуры; 4 – отжиг

По достижении комнатной температуры образцы извлекались из печи и подвергались механической обработке (опиловке) до придания им формы правильного параллелепипеда. Далее у образцов заданной формы была определена масса, после чего на основе полученных данных проводились расчеты объема, средней плотности и коэффициентов вспенивания и поризации. Затем полученные образцы подвергались распиливанию надвое для определения их внутренней структуры.

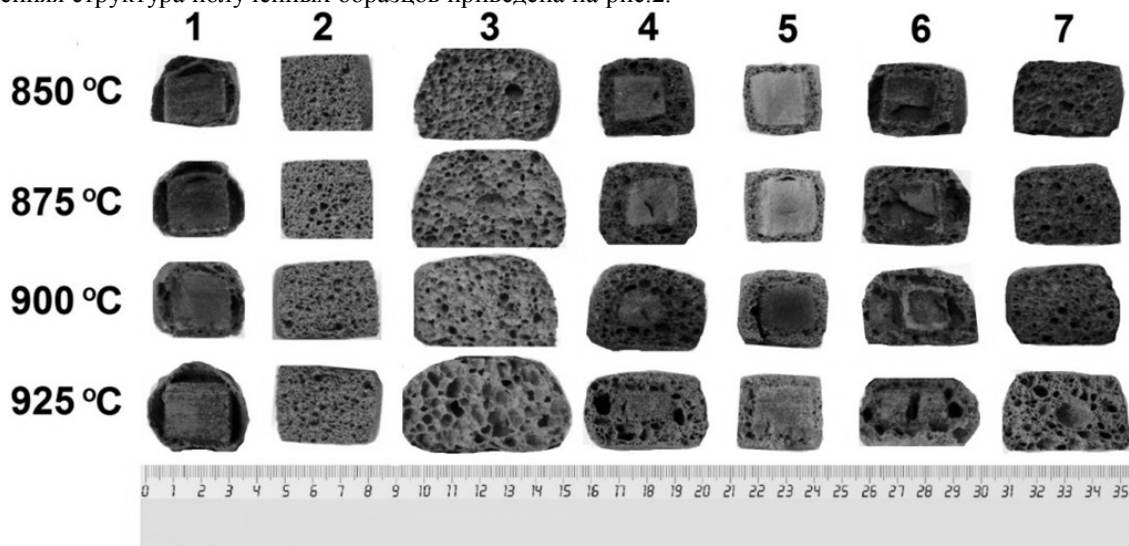
Исходя из литературных данных [2], для исследований были выбраны следующие виды порообразователей: антрацит, мел, глицерин. При этом в чистом виде глицерин испаряется практически сразу после загрузки образца в печь с образованием стекловидного спека. Поэтому в состав порообразующей смеси на основе глицерина вводилось натриевое жидкое стекло, образующее при температурах 700-900°C эвтектики, позволяющие стабилизировать структуру материала. Смесь «глицерин:жидкое стекло=1:1», в дальнейшем называемая глицериновой смесью, и была использована в качестве порообразователя.

Для проведения качественного анализа были разработаны одинарные, двойные и тройные смеси при равных соотношениях порообразователей в каждой смеси. В табл.2 представлены все разработанные варианты порообразующих смесей.

**Таблица 2.** Составы смесей порообразователей

Порообразователь	Количество порообразователя, %, в порообразующей смеси образца, №						
	1	2	3	4	5	6	7
Антрацит	100	–	–	33	50	50	–
Мел	–	100	–	33	50	–	50
Глицериновая смесь	–	–	100	33	–	50	50

Далее по пять образцов каждого из разработанных составов были подвергнуты термической обработке согласно температурно-временным режимам (рис.1) при температурах вспенивания 850, 875, 900, 925°C. Внутренняя структура полученных образцов приведена на рис.2.



**Рис.2.** Внутренняя структура образцов пеношлакостекла с применением первичных порообразователей

Различные виды порообразователей ведут к образованию различных типов пористости. Вследствие этого установить качественные и количественные характеристики пористости разрабатываемых материалов на основе смесей различных порообразователей невозможно. Этим фактором затрудняется также определение реакционной способности, т.е. количества непрореагировавших и качества прореагировавших участков образца методом кипячения.

Поэтому оценка влияния вида и количества первичных порообразователей на структуру и свойства пеношлакостекла осуществлялась при помощи коэффициента вспенивания (КВ) – параметра, показывающего, во сколько раз увеличился объем образца после термической обработки, – и коэффициента поризации (КП), показывающего, во сколько раз уменьшилась плотность образца после термической обработки за счет реакций порообразования и рассчитываемого по формулам (1) и (2) соответственно. Результаты определений приведены в табл.3 и на рис.2. Каждая записанная величина является средним арифметическим результатов измерений пяти образцов.

$$\text{Коэффициент вспенивания} \quad \text{КВ}^T = V_k^T / V_n \quad (1)$$

$$\text{Коэффициент поризации} \quad \text{КП}^T = d_n / d_k^T, \quad (2)$$

где  $V_k^T$  – конечный объем образца после термической обработки при температуре вспенивания  $T$ , см<sup>3</sup>;  $V_n$  – начальный объем образца до термической обработки, 8 см<sup>3</sup>,  $d_n$  – начальная плотность образца до термической обработки,  $d_n = m_n / V_n = 10 \cdot 10^{-3} / 8 \cdot 10^{-6} = 1250$  кг/м<sup>3</sup>;  $d_k^T$  – конечная плотность образца после термической обработки при температуре вспенивания  $T$ , кг/м<sup>3</sup>.



**Таблица 3.** Влияние первичных порообразователей на свойства пеношлакостекла

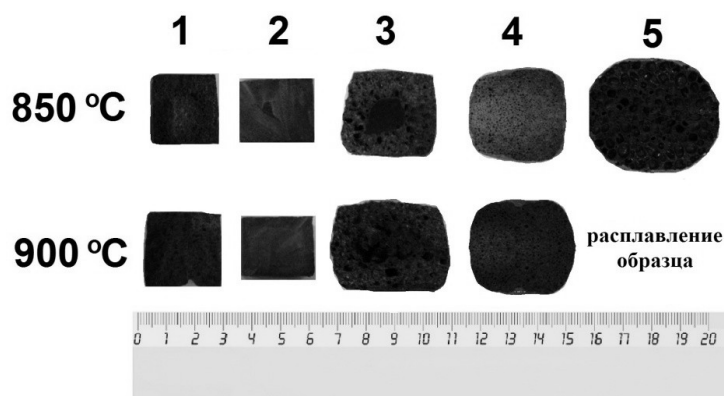
№ состава	Средний объем образцов, см <sup>3</sup>				Коэффициент вспенивания (КВ)				Средняя плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>				Коэффициент поризации (КП)			
	$V_k^{850}$	$V_k^{875}$	$V_k^{900}$	$V_k^{925}$	$KB^{850}$	$KB^{875}$	$KB^{900}$	$KB^{925}$	$d_k^{850}$	$d_k^{875}$	$d_k^{900}$	$d_k^{925}$	$KП^{850}$	$KП^{875}$	$KП^{900}$	$KП^{925}$
1	11.3	11.3	11.1	11.0	1.41	1.41	1.39	1.38	798	818	791	838	1.57	1.53	1.58	1.49
2	14.4	14.3	12.3	14.2	1.80	1.78	1.54	1.77	688	657	705	667	1.82	1.90	1.77	1.87
3	43.2	48.4	40.0	34.0	5.40	6.05	5.00	4.25	227	202	226	179	5.52	6.18	5.54	6.98
4	15.7	18.4	18.5	13.9	1.97	2.30	2.31	1.73	612	537	518	533	2.04	2.33	2.41	2.35
5	11.1	11.6	11.3	9.2	1.39	1.45	1.41	1.15	850	843	879	937	1.47	1.48	1.42	1.33
6	17.6	23.0	22.0	17.8	2.21	2.87	2.75	2.22	530	434	417	425	2.36	2.88	2.99	2.94
7	20.2	21.1	18.8	16.1	2.53	2.64	2.35	2.01	482	453	494	506	2.59	2.76	2.53	2.47

Из таблицы 3 и рисунка 2 явно видно, что наилучшим типом порообразователя является глицериновая смесь, позволяющая получить образцы с КВ и КП = 5...7. Наихудшую вспенивающую способность демонстрируют образцы на основе антрацитового порообразователя (КВ, КП ≈ 1.4), т.е. практически полное отсутствие порообразования.

Для качественного анализа влияния вторичных порообразователей-плавней на структуру и свойства пеношлакостекла с повышенным содержанием шлаковых отходов был выбран ряд материалов-плавней, применяемых в силикатной промышленности [3], которые в количестве 10 мас. % были добавлены в шихту. После этого сформованные из шихты образцы подверглись термической обработке при температурах 850 и 900°C. Результаты представлены в табл.4 и на рис.3.

**Таблица 4.** Качественный анализ влияния плавней на структуру материала

Вид материала-плавня	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре синтеза, °C	
	850	900
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	989	1094
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1442	1485
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	614	446
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	995	929
NaF	596	—



**Рис.3.** Внутренняя структура образцов пеношлакостекла с применением вторичных порообразователей

Из таблицы 4 и рисунка 3 видно, что наибольшую реакционную способность проявил фторид натрия NaF. Пористость образцов с его применением отличается высокой равномерностью. Чрезмерная активность NaF ведет также к высокой степени деформации образца при термообработке вплоть до расплавления при 900°C, что крайне нежелательно.

Вторым по активности материалом является борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Образцы с ее применением отличаются сравнительно низкой плотностью и стабильностью размеров. Недостатком данного плавня является неравномерная пористость образцов, ведущая к дефектам структуры.

Исходя из полученных данных, было проведено дополнительное исследование влияния смеси «NaF+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>» на реакционную способность пеношлакостекла. Исследование установило, что оптимальное соотношение «NaF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>»=6:4. Данное соотношение характеризуется равномерной пористостью, свойственной NaF, при отсутствии чрезмерной деформации образцов.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что оптимальным первичным порообразователем для производства пеностекла на основе шлаковых отходов – пеношлакостекла – является

глицериновая смесь. Оптимальным вторичным порообразователем-плавнем для производства пеношлакостекла с повышенным содержанием шлака является смесь «NaF:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>»=6:4.

Работа выполнена в ЮРГПУ(НПИ) им. М.И.Платова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Соглашение №14.574.21.0124 (RFMEFI57414X0124).

### **Литература**

1. Physical-chemical properties and structure of foamed slag glass based on thermal power plant wastes / E.A. Yatsenko, V.A. Smolii, A.S. Kosarev et al. // Glass and Ceramics. 2013. Т. 70, № 1-2. С. 3-6.
2. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975. 248 с.
3. Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко [и др.]; под ред. А.П. Зубехина. М.: КАРТЭК, 2010. 309 с.

### **Сведения об авторах**

#### **Яценко Елена Альфредовна,**

д.т.н., Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г.Новочеркасск, Россия, e\_yatsenko@mail.ru

#### **Гольцман Борис Михайлович,**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.Платова, г.Новочеркасск, Россия, boriuspost@gmail.com

#### **Смолий Виктория Александровна,**

к.т.н., Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.Платова, г.Новочеркасск, Россия, vikk-toria@mail.ru

#### **Косарев Андрей Сергеевич,**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И.Платова, г.Новочеркасск, Россия, zmeelov-86@mail.ru

#### **Yatsenko Elena Alfredovna,**

Dr.Sc. (Engineering), Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novochoerkassk, Russia, e\_yatsenko@mail.ru

#### **Goltsman Boris Mikhailovich,**

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novochoerkassk, Russia, boriuspost@gmail.com

#### **Smolii Victoria Aleksandrovna,**

PhD (Engineering), Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novochoerkassk, Russia, vikk-toria@mail.ru

#### **Kosarev Andrey Sergeevich,**

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novochoerkassk, Russia, zmeelov-86@mail.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов



**“ПРОМЕТЕЙ”**



Государственный научный центр

**«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей») – крупнейший материаловедческий научный центр, решающий важнейшие задачи научно-технического развития, национальной безопасности и обороноспособности государства на основе разработок мирового уровня.**

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» разрабатывает и создает прогрессивные конструкционные материалы (уникальные стали различных классов и назначения, прочные легкие коррозионно-стойкие титановые и алюминиевые сплавы, неметаллические и композиционные материалы, наноструктурированные материалы и др.), технологии их производства и обработки, методы и средства защиты от разрушения, осуществляет оценку функциональной работоспособности и продления эксплуатационного ресурса изделий и объектов техники.

Разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» направлены на развитие основополагающих отраслей промышленности: судостроения, атомной, тепловой и гидроэнергетики, газодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, машиностроения. Разрабатываемые предприятием новые конструкционные материалы и технологии их получения используются для создания изделий, конструкций и оборудования, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Это высокие нагрузки, агрессивные среды, высокие и низкие температуры, ядерное облучение, концентрированные потоки энергии и другие.

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» созданы антифрикционные наномодифицированные углепластики и технологии производства подшипников из них, что позволило исключить применение масляной смазки, производить крупногабаритные подшипники (диаметром до 1,5 м), способные работать при контактных давлениях в 2–3 раза выше, чем существующие аналоги. На базе предприятия организовано малотоннажное производство и осуществляется поставка подшипников более чем на 50 отечественных и зарубежных ГЭС.

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» является единственным в стране разработчиком и изготовителем средств и систем электрохимической защиты, позволяющей предотвращать коррозионно-механические повреждения любого объекта морской техники.

Являясь базовой материаловедческой организацией для объектов атомной энергетики РФ ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» обеспечивает создание радиационно-стойких конструкционных и сварочно-наплавочных материалов и технологий их производства для оборудования АЭС, ядерных энергетических установок ледоколов, плавучих атомных станций.

В институте создан «Научно-технологический комплекс по разработке конструкционных и функциональных наноматериалов» (Наноцентр). Наноцентр оснащен уникальным экспериментальным, диагностическим, метрологическим, технологическим оборудованием и обеспечивает создание конструкционных металлических, неметаллических и функциональных наноматериалов мирового уровня.

В ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» сосредоточены высококвалифицированные научные и инженерные кадры, успешно решающие фундаментальные и прикладные проблемы материаловедения. Функционируют 3 научные школы, имеются кафедры в крупных вузах города, аспирантура, диссертационные советы.

Комплекс исследовательского и испытательного оборудования объединен в Центр коллективного пользования уникальным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» (ЦКП). Приборная база ЦКП содержит технический парк нового современного аналитического оборудования и предназначена для проведения свыше 200 видов различных исследований. Центр имеет более 90 единиц уникального исследовательского оборудования и оказывает услуги при проведении исследований.



ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» 191015, Россия, С.-Петербург, ул. Шпалерная, 49  
Тел. (812) 274-37-96, Факс: (812) 710-37-56, e-mail: mail@crism.ru, http://www.crism-prometey.ru  
ОКПО 07516250, ОГРН 1037843061376, ИНН 7815021340/ КПП 783450001



## ИХТЦ РУСРЕДМЕТ

Инженерный химико-технологический центр «Русредмет» – это современная, динамично развивающаяся компания, работающая в сфере химической промышленности.

РУСРЕДМЕТ – современный производственно-исследовательский комплекс, позволяющий решать следующие задачи в различных областях промышленности:

- разработка химико-технологических процессов в области переработки различных видов сырья, включая техногенные отходы, с выделением целевых компонентов, в том числе редких и редкоземельных элементов;
- лабораторные и опытно-промышленные испытания различных технологических схем в области гидрометаллургии;
- подготовка исходных данных для проектирования производств;
- разработка конструкторской документации на нестандартное оборудование, используемое в химической промышленности;
- изготовление химико-технологического оборудования (экстракционного, сорбционного, емкостного, фильтровального, оборудования по газоочистке и др.);
- осуществление комплексного проектирования производств (установок);
- выполнение технико-экономических расчетов и др.

Для успешного выполнения комплекса работ в структуру компании входит:

- исследовательский отдел;
- производственный комплекс;
- проектно-конструкторский отдел.

Для осуществления технологических разработок у предприятия имеется научно-исследовательская база в виде современной *технологической лаборатории*. Она позволяет проводить исследования практически по всем классам гидрометаллургических процессов. Лаборатория оборудована экстракционными каскадами различной производительности (от 1 л/час до 30 л/час по сумме фаз), общим количеством ступеней – более 300, колоннами для ионообменной сорбции с неподвижным слоем, емкостным оборудованием из полипропилена и фторопласта с мешалками объемом 25-100 л, фильтровальным, сушильным и прокалочным оборудованием. Процессы создания новых и доработки существующих технологий обеспечиваются *аналитической лабораторией*. Она оснащена новейшим отечественным и зарубежным оборудованием и способна выполнять весь комплекс анализов как для контроля и управления текущей технологией, так и в высокочистой готовой продукции.

Для реализации технологических процессов наша компания на основе технологических расчетов выпускает целый ряд экстракционного и сорбционного оборудования, а также оборудование, сопутствующее обеспечению процессов экстракции и сорбции. Оборудование выпускается в полимерном исполнении, что обеспечивает возможность его использования в агрессивных средах. В целом оборудование может быть эффективно использовано:

- в химических производствах;
- в производствах высокочистых продуктов;
- в фармацевтической промышленности;
- в косметической промышленности (а также в производстве бытовой химии);
- в различных исследовательских лабораториях учебных заведений, научных организаций и промышленных предприятий;
- в гальванических цехах;
- в водоподготовке и получении высокочистой воды;
- для решения экологических проблем (газо- и водоочистка).

Таким образом, инженерный химико-технологический центр «Русредмет» обладает всем необходимым для решения широкого спектра задач в области химической технологии цветных, редких и редкоземельных элементов: «от технологии к производству».

Большой опыт специалистов компании и реализованные проекты позволяют гарантировать качественное и достоверное выполнение работ.



Компания Bruker является лидером в производстве высокопроизводительного научного оборудования и предлагает решения для исследований молекул и материалов, а также производственных и прикладных задач. Уже более 50 лет Bruker представляет Вашему вниманию широчайший ассортимент научного оборудования, объединенного одной маркой - синонимом инноваций, качества и превосходства!

Наши продукты и решения:

- Магнитный резонанс
- ИК спектроскопия, ИК в ближней области и КР спектроскопия
- Масс-спектрометрия
- Газовая хроматография
  - Аналитическая лаборатория
  - Рентгеновское аналитическое оборудование
  - АСМ/СЗМ и Рентгеновский микроанализ
  - Оптическая метрология

Научное издание

ТРУДЫ  
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ  
Спецвыпуск

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

Подписано к печати 15.06.2015  
Формат бумаги 60x84 1/8.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic  
Усл. печ. л. 70.56. Заказ № 31. Тираж 350 экз.

---

*Российская Академия Наук*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Кольский научный центр Российской академии наук  
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14